

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Slaven Botić

Zagreb, 2016. godina.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Danko Ćorić, dipl. ing.

Student:

Slaven Botić

Zagreb, 2016. godina.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru prof.dr.sc. Danku Ćoriću na svesrdnoj pomoći tijekom izrade rada, kao i na ukazanom povjerenju.

Zahvaljujem se asistentu Matiji Sakomanu, mag.ing.mech. koji mi je pomogao sa savjetima, kritikama i podrškom oko izvođenja eksperimentalnog dijela rada .

Također se zahvaljujem svim ostalim djelatnicima fakulteta koji su svojim radom u laboratorijima pomogli u izradi ovog rada

Ponajviše bih se zahvalio svojoj obitelji koja mi je tijekom studija pružila bezrezervnu podršku.

Slaven Botić

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje
Datum Prilog
Klasa:
Ur.broj

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **SLAVEN BOTIĆ** Mat. br.: 0035179360

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **UTJECAJ HRAPAVOSTI POVRŠINE NA PRIONJIVOST PACVD PREVLAKE NA TVRDIM METALIMA**

Naslov rada na engleskom jeziku: **INFLUENCE OF THE SURFACE ROUGHNESS ON THE ADHESION OF PACVD COATING ON HARDMETALS**

Opis zadatka:

Tvrđi metali posjeduju povoljna svojstva kao što su visoka tvrdoća i otpornost na trošenje, visok modul elastičnosti, visoka tlačna čvrstoća i čvrstoća na povišenim temperaturama, otpornost na koroziju, visoka toplinska vodljivost što omogućuje njihovu alatnu primjenu. Razvoj tvrdih metala posljednjih godina teži primjeni naprednih postupka metalurgije praha i inženjerstva površina kojima se postiže znatno poboljšanje svojstava proizvoda. Jedan od mogućih postupaka prevlačenja je i plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (PACVD). Kvaliteta PACVD prevlake ovisi i o prethodnoj pripremi površine, tj. njenoj hrapavosti, s ciljem postizanja dobre prionjivosti prevlake na tvrdi metal.

U radu je potrebno sljedeće:

1. opisati današnje značenje tvrdih metala i istaknuti njihova najvažnija svojstva,
2. opisati postupak metalurgije praha,
3. navesti područja primjene tvrdih metala,
4. navesti razloge prevlačenja tvrdih metala i njihov utjecaj na konačna svojstva reznih alata,
5. ispitati hrapavost površine uzorka prije i nakon prevlačenja,
6. ispitati adhezivnost prevlake,
7. obraditi i analizirati rezultate mjerenja,
8. donijeti odgovarajuće zaključke.

Zadatak zadan:

29. rujna 2016.

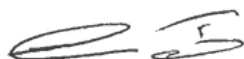
Rok predaje rada:

1. prosinca 2016.

Predviđeni datum obrane:

7., 8. i 9. prosinca 2016.

Zadatak zadao:



Prof.dr.sc. Danko Čorić

Predsjednik Povjerenstva:

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TVRDI METALI.....	3
2.1. Povijest tvrdih metala.....	3
2.2. Kemijski sastav i mikrostruktura.....	4
2.3. Postupci proizvodnje tvrdih metala.....	8
2.3.1. Proizvodnja praha.....	11
2.3.2. Kompaktiranje praha.....	16
2.3.1. Sinteriranje.....	19
3. POSTUPCI PREVLAČENJA POVRŠINA	28
3.1. PVD postupak prevlačenja površina	29
3.2. CVD postupak prevlačenja površina.....	33
3.3. PACVD postupak prevlačenja površine.....	38
3.4. Postupci ispitivanja prionjivosti prevlake	42
3.4.1. Rockwell adhezijski test prema VDI 3198.....	45
3.4.2. Ispitivanje adhezivnosti prevlake Schratz testom	46
4. HRAPAVOST POVRŠINE.....	48
4.1. Parametri hrapavosti.....	50
4.2. Postupci mjerenja hrapavosti	53
5. EKSPERIMENTALNI DIO RADA.....	56
5.1. Ispitivanje ultra mikro tvrdoće	58
5.2. Ispitivanje hrapavosti	65
5.3. Određivanje prionjivosti prevlaka	73
6. ZAKLJUČAK.....	75
7. LITERATURA	77

POPIS SLIKA

Slika 1. Mikrostruktura WC-Co tvrdog metala [4]	6
Slika 2. Tehnološki postupci proizvodnje tvrdih metala metalurgijom praha [6].....	9
Slika 3. Oblici čestica praha i metode dobivanja [2].....	13
Slika 4. Postupak mljevenja [6].....	14
Slika 5. Vrste postupaka kompaktiranja tvrdih metala [9].....	17
Slika 6. Postupak jednoosnog kompaktiranja u kalupu [7].....	18
Slika 7. Faze zgušnjavanja tijekom sinteriranja u tekućoj fazi [2].....	21
Slika 8. Ovisnost tvrdoće o %Co [2].....	24
Slika 9. Proizvodi od tvrdog metala [12]	25
Slika 10. Vrste struktura tvrdih prevlaka [17].....	29
Slika 11. Prikaz unutrašnjosti komore u kojoj su obratci okruženi plazmom [17]	32
Slika 12. Pojedinačni koraci CVD postupka [22]	35
Slika 13. Shematski prikaz CVD uređaja.....	36
Slika 14. Prikaz PACVD postupka	39
Slika 15. Djelovanje plazme kod PACVD postupka prevlačenja	40
Slika 16. Proces na površini supstrata za vrijeme prevlačenja PACVD [7]	40
Slika 17. Vrste granica između podloge i prevlake [24]	43
Slika 18. Razredi za ocjenjivanje prionjivosti po VDI 3198.....	46
Slika 19. Prikaz scratch testa [29]	47
Slika 20. Neki primjeri površinskih grešaka [31]	49
Slika 21. Profili površina sa približno istim Ra [14].....	51
Slika 22. Srednje aritmetičko odstupanje Ra [23].....	52
Slika 23. Vrijednosti Rp , Rv , Rz na profilu hrapavosti [23]	53
Slika 24. Ukupna visina profila Rt [23].....	53
Slika 25. Profil površine s prikazom koordinatnog sustava [31]	54
Slika 26. Mjerenje profila površine [23]	54
Slika 27. Optimalni izbor referentnog profila [23]	55
Slika 28. Usporedba TiN i TiN-TiCN prevlake	60
Slika 29. Dijagram tvrdoće uzorka 1 prije i nakon prevlačenja	61
Slika 30. Dijagram tvrdoće uzorka 2 prije i nakon prevlačenja	62
Slika 31. Dijagram tvrdoće uzorka 3 prije i nakon prevlačenja	63

Slika 32. Dijagram tvrdoće prevlaka uzoraka 1 i 3	64
Slika 33. Dijagram tvrdoće prevlaka uzoraka 2 i 3	65
Slika 34. Perthometer S8P	66
Slika 35. Profil hrapavosti osnovnog materijala za uzorak 1	67
Slika 36. Profil hrapavosti prevlake za uzorak 1	67
Slika 37. Usporedba parametara hrapavosti uzorka 1	68
Slika 38. Profil hrapavosti osnovnog materijala za uzorak 2	69
Slika 39. Profil hrapavosti prevlake za uzorak 2	69
Slika 40. Usporedba parametara hrapavosti uzorka 2	70
Slika 41. Profil hrapavosti osnovnog materijala za uzorak 3	70
Slika 42. Profil hrapavosti prevlake za uzorak 3	71
Slika 43. Usporedba parametara hrapavosti uzorka 3	72
Slika 44. Usporedba parametra Ra nakon prevlačenja kod sva 3 uzorka	72
Slika 45. Usporedba parametra Rz nakon prevlačenja kod sva 3 uzorka	73

POPIS TABLICA

Tablica 1. Podjela tvrdih metala u ovisnosti o veličini zrna karbidne faze [2]	7
Tablica 2. Područje primjene različitih vrsta tvrdih metala [2].....	8
Tablica 3. Karakteristike postupaka metalurgije praha [3]	11
Tablica 4. Parametri temperature i vremena sinteriranja [6].....	22
Tablica 5. Fizikalna svojstva tvrdih metala tipa WC- Co [4].....	23
Tablica 6. Područja primjene različitih vrsta tvrdih metala [7].....	27
Tablica 7. Usporedba postupaka prevlačenja iz parne faze [18].....	42
Tablica 8. Oznake uzoraka	57
Tablica 9. Kemijski sastav polaznog praha	57
Tablica 10. Parametri izrade uzoraka	58
Tablica 11. Karakteristike uređaja Shimadzu DUH 211S.....	58
Tablica 12. Opseg opterećivanja	59
Tablica 13. Prikaz ispitivanih veličina	59
Tablica 14. Tvrdća osnovnog materijala uzorka 1	60
Tablica 15. Tvrdća prevlake uzorka 1	61
Tablica 16. Tvrdća osnovnog materijala uzorka 2	61
Tablica 17. Tvrdća prevlake uzorka 2	62
Tablica 18. Tvrdća osnovnog materijala uzorka 3	63
Tablica 19. Tvrdća prevlake uzorka 3	63
Tablica 20: Srednje vrijednosti parametara hrapavosti površine Ra i Rz za uzorak 1	68
Tablica 21. Srednje vrijednosti parametara hrapavosti površine Ra i Rz za uzorak 2	70
Tablica 22. Srednje vrijednosti parametara hrapavosti površine Ra i Rz za uzorak 3.....	71
Tablica 23. Određivanje razreda prionjivosti prevlaka na uzorcima 1, 2 i 3	74

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
<i>Ra</i>	μm	Srednje aritmetičko odstupanje profila
<i>Rz</i>	μm	Najveća visina profila
<i>Rp</i>	μm	Najveća visina vrha profila
<i>Rv</i>	μm	Najveća visina dola profila
<i>HV</i>	-	Tvrdoća po Vickersu
<i>lr</i>	mm	Referentna dužina (dužina uzorka) profila hrapavosti
<i>F</i>	mN	Sila ispitivanja tvrdoće
<i>Tt</i>	°C	Temperatura taljenja

SAŽETAK

U radu je opisan utjecaj hrapavosti osnovnog materijala na kvalitetu prijanjanja PACVD sloja kod tvrdih metala. U teoretskom dijelu predstavljeni su ukratko tvrdi metali, njihova povijest kao i postupci proizvodnje tvrdog metala te njihove vrste i svojstva. Također su navedene prednosti prevlačenja reznih alata od tvrdih metala, kao i utjecaj prevlačenja na njihova konačna svojstva. Potom su predstavljeni najčešće korišteni postupci prevlačenja tvrdih metala sa naglaskom na PACVD tehnologiju izrade prevlaka. Na uzorke od tvrdog metala (WC-Co) nanese su TiN (titan nitrid) i gradijentne TiN-TiCN (titan karbonitrid) tvrde prevlake uz pomoć plazma potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD). Također teoretskim dijelom su opisane metode karakterizacije prevlaka na tvrdim metalima pri čemu su uzeti u obzir tvrdoća, prionjivost i hrapavost prevlake. U eksperimentalnom dijelu rada ispitivana je tvrdoća prevlake i supstrata na ultra mikro tvrdomjeru sukladno normi HRN EN ISO 14577. Uz tvrdoću provedena su ispitivanja prionjivosti prema normi VDI 3198 i hrapavosti prema HRN EN ISO 4287, HRN EN 4288 i HRN EN ISO 3274.

Ključne riječi: tvrdi metali, hrapavost površine, PACVD, TiN, TiN-TiCN

SUMMARY

This paper describes the influence of the roughness of the base material on the quality of adhesion of PACVD layer in hard metals. In the theoretical part, hard metals, their history as well as methods of production and their types and properties are presented in short. Also, the benefits of coating cutting tools made of hard metal are mentioned, as well as the influence of the coating on their final properties. Then the most commonly used coating methods of hard metals are presented, with an emphasis on PACVD technology of coating. On samples of hard metal (WC-Co) was applied TiN (titanium nitride) and gradient TiN-TiCN (titanium carbonitride) hard coating, by means of plasma-assisted chemical coating from the vapor phase (PACVD). Also the theoretical part describes methods of characterization of coatings on hard metals in which hardness, adhesion and coating roughness are considered. In the experimental part of the paper, the hardness of the coating and the substrate were tested, with an ultra-micro hardness tester, in accordance to the HRN EN ISO 14577 norm. Along with hardness tests, adhesion tests were also carried out with accordance to VDI 3198, and roughness tests with accordance to HRN EN ISO 4287, HRN EN 4288 and HRN EN ISO 3274.

Key words: hard metals, coating roughness, PACVD, TiN, TiN-TiCN

1. UVOD

Broj, raznovrsnost i količine materijala u stalnom su porastu, pa tako raspolažemo s više od 70 000 vrsta tehnički upotrebljivih materijala, od čega je u posljednjih pedesetak godina u uporabu ušlo više novih materijala nego u svim prethodnim stoljećima. Alati su od pamtivijeka osnovno pomagalo čovjeku u izradi uporabnih predmeta, no današnji industrijski alati služe za oblikovanje različitih dijelova složenih oblika. Pošto ne postoji niti jedan materijal koji bi ispunio sve navedene zahtjeve, u konkretnoj situaciji traži se gotovo uvijek kompromisno ispunjenje više zahtjeva pa izbor materijala alata predstavlja složeni problem traženja optimuma (najpovoljnije rješenje u postojećim uvjetima). Najčešće upotrebljavani materijali za rezne alate koji se danas nalaze u primjeni su brzorezni čelici, tvrdi metali, sinterirani aluminijev oksid – keramička pločica, cermet, kubični bor nitrid ili polikristalični dijamant [1].

Tvrđi metali su materijali koji spadaju u skupinu neoksidne keramike, ali se zbog svojih izraženih metalnih svojstava poput tvrdoće, modula elastičnosti, toplinske vodljivosti i visokog tališta, svrstavaju u posebnu grupu materijala. Tvrdi metal ili Widia (ime nastalo od njemačkog izraza „wie diamant“) je kompozitni materijal prvi put proizveden 1927. godine metalurgijom praha [2]. Zbog povoljne kombinacije WC čestica u mekoj matrici ovaj materijal posjeduje odlična mehanička svojstva. Kako se u današnje vrijeme kod obrade metala rezanjem zahtijevaju visoke performanse reznih alata, zbog razvoja novih teško obradivih materijala i visokobrzinske obrade, sve je češća primjena tvrdih prevlaka koje im znatno poboljšavaju mehanička i tribološka svojstva. Tijekom godina došlo je do značajnih modifikacija najčešće korištenog tvrdog metala na bazi WC-Co što je omogućilo njegovu primjenu u rudarstvu, građevinarstvu, obradi nemetala, plastike, keramike, drva i svih vrsta metala. Ipak, glavna primjena ostala je u području obrade metala gdje su suvremeni rezni alati izrađeni od tvrdih materijala doveli do značajnih promjena. Zbog djelovanja opterećenja tijekom obrade izratka dolazi do trošenja oštrice alata što uzrokuje pad brzina rezanja, manje tolerancije izratka i kraći vijek trajanja alata. S ciljem smanjenja navedenih problema na površinu reznih alata nanose se tanke tvrde prevlake. Riječ je o prevlakama koje su od iznimne važnosti za industriju jer njihovom primjenom dolazi do povećanja otpornosti na trošenje, koroziju, naljepljivanje odvojenih čestica na alat, itd. - što značajno doprinosi

produljenju radnog vijeka alata. Danas su gotovo tri četvrtine pločica koje se primjenjuju u obradbi metala rezanjem prevučene tvrdim prevlakama.

Debljina prevlake neposredno utječe na tribološku postojanost. Najznačajnija svojstva sloja prevlake koja su vezana uz eksploatacijske karakteristike su adhezija, debljina, površinska kvaliteta, otpornost na trošenje, tvrdoća, poroznost, sastav, unutarnja naprezanja, mikrostruktura te korozijska postojanost. Hrapavost površine biti će opisana kroz njezine parametre, postupke mjerenja i pojmove vezane uz analizu rezultata kao što su točnost i mjerna nesigurnost. Adhezivnost je jedna od bitnih karakteristika prevlake koje ćemo proučavati u ovom radu.

Tehnologije inženjerstva površine u značajnom udjelu određuju kvalitetu i funkcionalnost suvremenih strojnih dijelova, alata, medicinskih usadaka i proteza, ali i proizvoda široke potrošnje. Razvoj tehnologija inženjerstva površina je veoma intenzivan i povezan je s razvojem tehnike na ostalim područjima znanosti i tehnologije. Svojstva površine mogu se mijenjati promjenom njezina sastava i strukture ili na način da se na površinu nanese sloj drugog materijala. Iz toga se razloga posvećuje sve veća pažnja inženjerstvu površina i tehnologijama površina. Od niza postupaka modificiranja i prevlačenja površina u radu će se opisati postupci fizikalnog prevlačenja iz parne faze (PVD), kemijskog prevlačenja iz parne faze (CVD) te plazmom potpomognut CVD postupak (PACVD).

2. TVRDI METALI

2.1. Povijest tvrdih metala

Volfram karbid, WC, prvi je sintetizirao francuski znanstvenik Henry Moissan 1890. godine. Pritom su otkrivene dvije vrste WC: WC koji se direktno raspada na 2800°C i W_2C koji se tali na 1750°C . Razvoj tvrdih metala počeo je prepoznavanjem i primjenom W kao optimalnog materijala za izradu žarnih niti. Problem je bila velikoserijska proizvodnja. Uobičajeniji i dotad poznati alati za izvlačenje nisu bili zadovoljavajuće tvrdoće i otpornosti na trošenje [2]. Dotad je bilo poznato da granule W, u kombinaciji s C, pri visokim temperaturama rezultiraju spojem izuzetno visoke tvrdoće. Čestice WC povezane su u kruto tijelo pomoću metalnog sredstva za cementiranje. Prvi eksperimenti s raznim metalima upućivali su da sredstvo za povezivanje čestica WC mora posjedovati sljedeća svojstva: sličan kemijski afinitet s česticama karbida, relativno nisku temperaturu tališta, ograničenu sposobnost legiranja s česticama karbida i dobru duktilnost - kako ne bi došlo do oštećenja postupkom spajanja, tj. cementiranja [3]. Kobalt Co se pokazao najboljim izborom. Nastanak i razvoj tvrdih metala počinje s uvođenjem volframa u proizvodnju električnih žarulja. Ideja da se žarne niti žarulja proizvode od volframa bila je dobra, ali se je izrada tankih niti od volframa pokazala teškom ako ne i nemogućom. Međutim, Amerikanac William Coolidge koji je početkom 20. stoljeća bio zaposlen u General Electricu došao je na ideju da volframu poveća rastezljivost i nakon toga pomoću dijamantnih matrica izvlači žicu. S obzirom na to da je u to vrijeme izrada dijamantnih matrica bila vrlo teška, zahtjevana i skupa, počelo se razmišljati o zamjeni dijamantnih matrica s nekim drugim materijalom. Kao dobra zamjena za dijamant pokazao se volfram karbid koji posjeduje odgovarajuću tvrdoću [4].

Trebalo je naći način kako proizvesti matricu od volfram karbida a to je uspjelo njemačkoj tvrtki Krupp koja je uspjela načiniti smjesu praha volfram karbida i praha kobalta koja je sinterirana u atmosferi vodika. Tako je 1926. godine stvoren materijal pod nazivom Widia (prema njemačkom wie Diamant = kao dijamant) pogodan ne samo za izradu matrica, nego i za izradu svih vrsta alata za različite obrade. Postupak se sastojao od strogo kontroliranog postupka dobivanja WC praha, stvaranja mješavine prahova karbida i metalne matrice te sinteriranja u zaštitnoj atmosferi pri temperaturama dovoljno visokim da bi došlo do taljenja

Co i djelomičnog legiranja s česticama WC. Sinterirani se materijali nazivaju „tvrdim metalima“, jer oni nisu legure u pravom smislu, nego su smjesa različitih sastojaka, uglavnom karbida, koji su uloženi u neku mekšu i žilaviju metalnu masu. Prvi višekarbidni tvrdi metali (WC-TiC-Co, WC-TiC-TaC-Co) pojavili su se 1931. – 1932. godine [3, 4].

Sljedeći napredak u području tvrdih metala dogodio se u kasnim 60-im i 70-im godinama, a odnosi se na primjenu prevlaka TiC, TiN, TiCN i Al_2O_3 na tvrdometalne alate, što je rezultiralo znatnim povećanjem otpornosti na abraziju. Tijekom posljednja dva desetljeća razvoj tvrdih metala, posebice u području obrade metala, temelji se ponajprije na primjeni prahova sve manje veličine zrna, što za posljedicu ima poboljšanje mehaničkih svojstava. Kontinuirani napredak polaznih prahova i tehnoloških postupaka dobivanja rezultiralo je znatnim poboljšanjem svojstava tvrdih metala i proširenjem područja primjene. Danas tvrdi metali nalaze područje primjene u gotovo svim granama industrije [2].

Razvojem sinteriranja znatno je smanjen stupanj poroznosti proizvoda. Tome je također pridonijela i primjena postupaka CIP i HIP (Cold Isostatic Pressing – hladno izostatičko prešanje i Hot Isostatic Pressing – toplo izostatičko prešanje). Navedeni se postupci temelje na djelovanju hidrostatskog tlaka na sinterirani proizvod, čime se postiže 99%-tna do 100%-tna popunjenost proizvoda. Sredinom 1960-ih godina dolazi do bitnog povećavanja brzina rezanja zbog upotrebe tvrdih metala s prevlakom koja im poboljšava otpornost prema zaribavanju, korozijsku otpornost, izgled i ostala potrebna svojstva [4].

2.2 Kemijski sastav i mikrostruktura

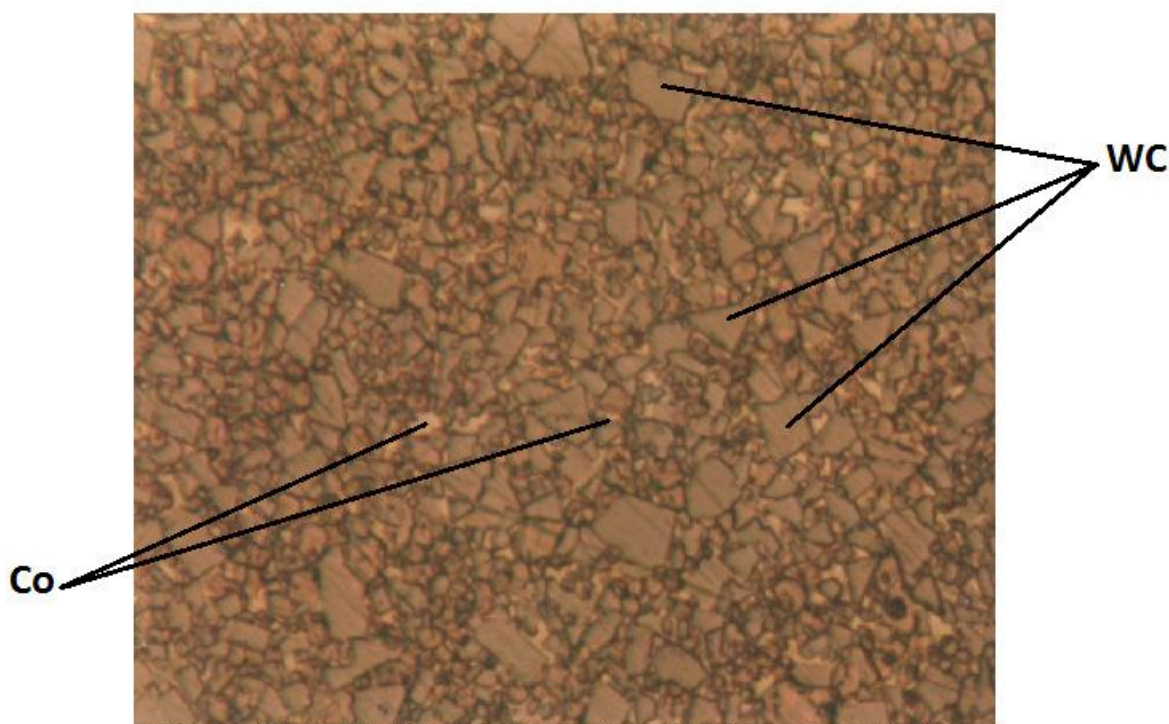
Tvrđi metali WC-Co, komercijalno su najstariji i najpoznatiji predstavnici materijala dobivenih metalurgijom praha. Tvrđi metali nazivaju se još cementirani karbidi. Mehanička svojstva tvrdih metala dolaze od njegovih konstituenata a to su tvrdi i krhki WC te mekša i žilavija matrica. Najčešće korištena matrica u tvrdim metalima jest Co. Tvrdi faza ima dobru električnu i toplinsku vodljivost i pozitivan toplinski koeficijent električnog otpora, što dokazuje metalni karakter. Tvrđi metali imaju izražena metalna svojstva za razliku od ostalih neoksidnih keramičkih materijala. Više od 90% svjetske proizvodnje tvrdih metala upravo čini WC-Co sustav sa sadržajem Co u rasponu od 3 do 30 % [5]. Prednost Co pred drugim materijalima leži u odličnoj mogućnosti oblikovanja tijekom procesa mljevenja i miješanja, većoj topivosti WC na temperaturama sinteriranja i izvrsnih svojstava. Co se upotrebljava kao

matrica jer njegovo vlaženje i kapilarne aktivnosti tijekom sinteriranja u tekućoj fazi omogućuju postizanje visokih gustoća [2, 4].

Tvrđi metal ili tvrda legura se upotrebljava za izradu visokokvalitetnih reznih alata, kod kojih se mogu primijeniti velike brzine rezanja te se mogu postići visoke kvalitete površine koja se obrađuje. Zbog visokih temperatura koje se pri postupcima rezanja razvijaju ($> 700^{\circ}\text{C}$), zahtjevi koji se moraju postići su velika tvrdoća, otpornost na trošenje i otpornost pri povišenim temperaturama. Rezni alati izrađeni od tvrdih metala imaju bolja svojstva od alata izrađenih od brzoreznih čelika, posebno bolja svojstva rezanja pri povišenim temperaturama. Sastoje se od visokog udjela karbida volframa (WC), titana (TiC) i tantala (TaC) koji su najčešće međusobno povezani kobaltom. Karbidi su nositelji tvrdoće i otpornosti na trošenje, dok vezivni materijal osigurava žilavost. Svojstva tvrdih metala su [6]:

- visoko talište,
- visoka tvrdoća i otpornost na trošenje,
- visoki modul elastičnosti,
- visoka tlačna čvrstoća,
- visoka čvrstoća pri povišenim temperaturama,
- otpornost na toplinske šokove,
- otpornost na koroziju,
- dobra toplinska i električna vodljivost.

Zadaća Co je dvostruka, u prvom redu mora osigurati tekuću fazu tijekom sinteriranja (što rezultira velikom brzinom zgušnjavanja i velikom konačnom gustoćom), a potom treba razviti dvojaku dvofaznu ili višefaznu mikrostrukturu s velikom savojnom čvrstoćom i lomnom žilavošću. Dvofazna mikrostruktura WC-Co prikazana je na slici 1, a definirana je veličinom zrna karbidne faze, te volumnim udjelom i sastavom Co matrice. Ovisno o veličini zrna karbidne faze tvrdi metali mogu imati nano ($< 0,2\ \mu\text{m}$), ultra finu ($0,2 - 0,5\ \mu\text{m}$), submikro ($0,5 - 0,8\ \mu\text{m}$), finu ($0,8 - 1,3\ \mu\text{m}$), srednju ($1,3 - 2,5\ \mu\text{m}$), grubu ($2,5 - 6\ \mu\text{m}$) ili ekstra grubu ($> 6\ \mu\text{m}$) strukturu. Svaka od navedenih struktura daje drugačije kombinacije mehaničkih svojstava čime se osigurava široko područje primjene tvrdih metala [7].




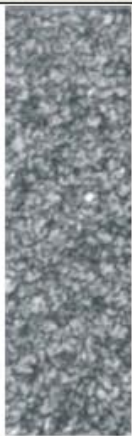





Slika 1. Mikrostruktura WC-Co tvrdog metala [4]

Mikrostruktura dvofaznog WC-Co tvrdog metala definirana je sljedećim karakteristikama [8]:

- veličinom zrna karbidne faze: WC je homogena faza, iako ponekad mogu biti prisutne male nepravilnosti, kao što su uključine C ili Co unutar zrna;
- volumnim udjelom Co matrice: maseni udio koristi se kako bi se odredio sastav tvrdog metala, može biti izračunat iz masenog udjela na temelju vrijednosti gustoće ili može biti određen na temelju metalografske analize;
- sastavom Co matrice: matrica je legura Co-W-C i sadržaj Co u leguri može se mijenjati, određuje se na temelju magnetskih karakteristika i parametara rešetke.

Ovisno o mikrostrukturi, točnije veličini zrna karbidne faze, tvrdi metali podijeljeni su u skupine sukladno EN ISO 4499-2:2008, kako je prikazano u tablici 1. Svaku vrstu karakteriziraju drukčije vrijednosti mehaničkih svojstava te, sukladno tome, svaka od navedenih vrsta ima drukčije područje primjene. Mehanička svojstva ovise o mikrostrukturnim karakteristikama tvrdih metala i sadržaju Co. Porastom % Co, kao mekanije i žilavije faze, smanjuju se vrijednosti tvrdoće, ali rastu vrijednosti žilavosti. Područje primjena svake od navedenih skupina s karakterističnim sadržajem Co prikazano je u tablici 2 [2].

Tablica 1. Podjela tvrdih metala u ovisnosti o veličini zrna karbidne faze [2]

Vrsta, veličina zrna karbidne faze, μm						
Nano < 0,2	Ultra fina 0,2 - 0,5	Submikron 0,5 - 0,8	Fina 0,8 - 1,3	Srednja 1,3 - 2,5	Gruba 2,5 - 6,0	Ekstra gruba > 6,0
						

Tablica 2. Područje primjene različitih vrsta tvrdih metala [2]

Vrsta	Mikrostrukturne faze	Sadržaj Co, %	Područje primjene
Nano	WC, Co	3 - 9	mikroalati za mini elektroničku opremu
Ultra fina	WC, Co	2 - 4	obrađa drva, dijelovi otporni na trošenje
		6 - 9	mikrobušilice i mikroalati za matične ploče, rezni alati za obradu metala
		10 - 16	rezni alati, noževi za papir
Submikron	WC, Co	4 - 16	rezni alati za metal, alati za vratila
	WC-Ni(Cr)(Co)	4 - 20	kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi
	WC-(Ti,Ta,Nb)C-Co	4 - 15	rezni alati za obradu čelika
Fina	WC, Co	4 - 25	rezni alati za metal, dijelovi otporni na trošenje
	WC-Ni ₂ (Cr)(Co)	4 - 20	kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi
	WC-(Ti,Ta,Nb)C-Co	4 - 15	rezni alati za obradu čelika
Srednja	WC, Co	4 - 25	teški uvjeti obrade, obrada metala
	WC-Ni(Cr)(Co)	4 - 20	kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi
Gruba	WC, Co	4 - 25	alati za rudarstvo, alati za bušenje nafte i plina
Ekstra gruba	WC, Co	4 - 25	obrađa metala, alati za rudarstvo, alati za bušenje nafte i plina

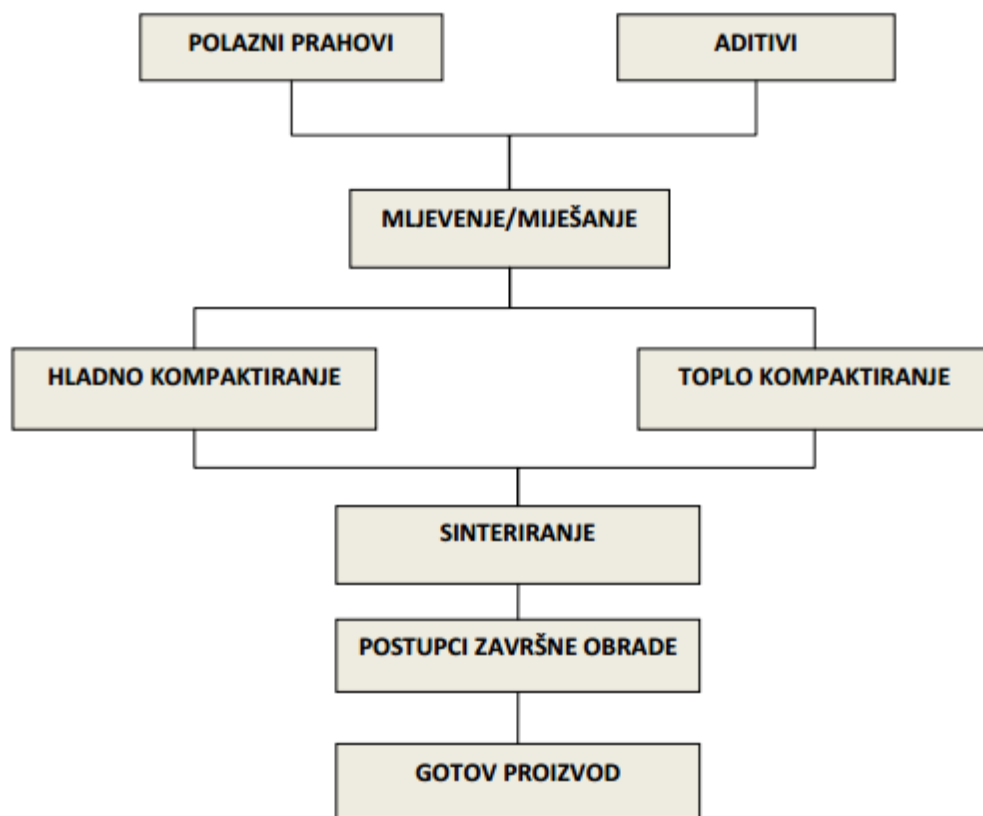
U metalne tvrde materijale osim tvrdih metala ubrajaju se i njihovi glavni sastojci tj. karbidi i nitridi prijelaznih metala. Nemetalni tvrdi materijali međusobni su spojevi bora, dušika, ugljika i silicija te neki oksidi (aluminijev(III) oksid, torijev(IV) oksid, cirkonijev(IV) oksid), toj skupini također pripadaju i supertvrđi materijali borni nitrid i dijamant [4].

2.3. Postupci proizvodnje tvrdih metala

Tvrđi metali proizvode se postupcima metalurgije praha, sinteriranjem smjese prahova odgovarajućih karbida i vezivnog metala. Metalurgija praha je tehnološki postupak pomoću kojeg se proizvode čvrsta metalna tijela (proizvodi) sjedinjavanjem čestica praha jednog ili više metala ili nemetala [10]. Konvencionalne postupke metalurgije praha karakteriziraju tri osnovne tehnološke operacije: miješanje praha, kompaktiranje praha i sinteriranje. Na slici 2. su prikazane osnovne operacije metalurgije praha.

1. Mljevenje i miješanje metalnih prahova međusobno i s pogodnim plastifikatorom.
2. Prešanje ili kompaktiranje, tj. punjenje smjese u pogodne alate za primjenu pritiska, gdje nastaje otpresak određene gustoće i čvrstoće

3. Sinteriranje, tj. termička obrada otpreska u zaštitnoj atmosferi na temperaturi ispod točke taljenja glavne komponente kako bi se čestice praha međusobno čvrsto povezale te se eliminirala šuplja faza (pore) i postigla se gotovo teoretska gustoća.



Slika 2. Tehnološki postupci proizvodnje tvrdih metala metalurgijom praha [6]

Metalurgija praha prevodi čestice praha specifične veličine i oblika u čvrste, precizne i visokokvalitetne proizvode. U razvoju materijala proizvedenih metalurgijom praha nastoje se ukloniti dva osnovna nedostatka ovog postupka:

- relativno visoka cijena
- slabija eksploatacijska svojstva uslijed poroznosti dijelova.

Zbog toga se razvijaju postupci koji omogućavaju postizanje teoretske, 100%-tne gustoće proizvoda, te se proizvode dijelovi koje je praktički nemoguće proizvesti klasičnim tehnologijama, kao što su:

- proizvodi od teško taljivih metala (W, Mo i Ta), koji su pored visokog tališta vrlo krhki u lijevanom stanju

- proizvodi od međusobno netopivih metala, ili metala koji ne mogu tvoriti kristale mješance
- kompoziti metala i nemetalnih spojeva
- proizvodi određenog stupnja poroznosti (filtri, ležajevi) [1].

Primjenom novih prahova, izuzetne čistoće i znatno manje veličine zrna, kao i primjenom novih postupaka, omogućena je proizvodnja gotovih dijelova izuzetnih mikrostrukturnih karakteristika i mehaničkih svojstava. Postupci metalurgije praha općenito se mogu podijeliti u dvije osnovne skupine [3]:

1. konvencionalni postupci

Konvencionalni postupci sinteriranja najčešće su korišteni postupci proizvodnje gotovih dijelova metalurgijom praha. Karakteriziraju ih osnovne tehnološke operacije (slika 2.) tijekom kojih je potrebno uzeti u obzir čitav niz čimbenika. Proces započinje s izborom polaznih prahova i aditiva nakon čega slijedi miješanje praha osnovnog materijala i matrice uz dodatak tekućeg medija koji vodi ka smanjenju trenja između čestica praha i mlina. Postupak miješanja praha obuhvaća i proces sušenja mješavine pri čemu dolazi do uklanjanja tekućeg medija. U cilju što boljeg oblikovanja gotovog proizvoda provodi se plastifikacija kako bi se prah doveo u stanje tečenja. Nakon kompaktiranja praha u kalupu primjenom vertikalnog kretanja klipa provodi se postupak sinteriranja u pećima različitih (kontroliranih) atmosfera. Povišene temperature i duže vrijeme sinteriranja pomažu kod smanjenja pora i povećanja densifikacije. Na taj način se poboljšavaju mehanička svojstva poput rastezne čvrstoće, duktilnosti, žilavosti i dinamičke izdržljivosti. Prilikom sinteriranja mogu se primijeniti dva različita mehanizma sinteriranja – sinteriranje u krutoj i sinteriranje u tekućoj fazi, a koji će se mehanizam od ta dva izabrati ovisi o maksimalnoj temperaturi ciklusa sinteriranja [1, 25].

2. postupci kojima se postižu teoretske gustoće.

Postupci za postizanje pune gustoće uključuju: kovanje praha, injekcijsko prešanje metala, vruće izostatičko prešanje, sabijanje, toplo prešanje i ekstruziju. Razlog njihove primjene jest eliminacija poroziteta koja se zahtjeva za pojedina područja primjene (npr. primjene pri većim opterećenjima gdje su pore koncentratori naprezanja). Do potpune eliminacije pora u ovim postupcima dolazi se uz pomoć tri mehanizma [7]:

1. plastičnim tečenjem – javlja se kada vrijednost naprezanja prijeđe vrijednost vlačne čvrstoće praha,
2. puzanjem – javlja se kada su vrijednosti temperatura i naprezanja visoke, a brzina zgušnjavanja ovisi o brzini penjanja dislokacija,
3. difuzijom između granica zrna i kristalne rešetke – javlja se kada je difuzija visoko osjetljiva na porast temperature pri čemu ima značajan utjecaj na brzinu zgušnjavanja

Karakteristike postupaka metalurgije praha u odnosu na tradicionalne metode dobivanja materijala prikazane su u tablici 3.

Tablica 3. Karakteristike postupaka metalurgije praha [3]

Prednosti	Nedostaci
<ul style="list-style-type: none"> - poboljšana magnetska svojstva - razvoj materijala novih mikrostruktura - proizvodnja dijelova gotovog ili skoro gotovog oblika bez naknadne obrade odvajanjem čestica - točne dimenzije gotovih proizvoda - oblikovljivost metala koje je nemoguće oblikovati drugim postupcima - proizvodnja dijelova smjese međusobno netopivih metala, smjese keramike i metala, komponenata u čistom obliku - proizvodnja dijelova željenog stupnja poroziteta - zelena tehnologija, ušteda energije i troškova proizvodnje - pouzdanost procesa i svojstva za kritične primjene - visok stupanj iskoristivosti materijala - mogućnost proizvodnje jednostavnih i složenih oblika 	<ul style="list-style-type: none"> - visoka cijena polaznih prahova - skupa i sofisticirana oprema za oblikovanje - skupa i komplicirana izrada kalupa za oblikovanje praha tijekom postupka kompaktiranja - stroga kontrola svih segmenata proizvodnje - otežano rukovanje prahovima - zahtijeva se skladištenje i rukovanje praha u čistoj okolini kompaktiranja - mogućnost pojave poroziteta i oksidacije, što rezultira smanjenjem mehaničkih svojstava - ograničenja oblika i dimenzija gotovih proizvoda - razlike u gustoći gotovih dijelova u slučaju jednoosnoga kompaktiranja - iskoristivo i ekonomično jedino za velikoserijsku proizvodnju

2.3.1. Proizvodnja praha

Postupci i konačni rezultati gotovog sinteriranog dijela određeni su karakteristikama praha jer isti omogućuju optimizaciju pojedinih parametara koji se odnose na mljevenje, kompaktiranje i sinteriranje, ali i na sastav, mikrostrukturu i konačna svojstva gotovog proizvoda. Prije nego što se definiraju parametri za dobivanje gotovog sinteriranog dijela potrebno je definirati karakteristike praha preko [7]:

- kemijskih (sastav, čistoća),
- fizikalnih (dimenzije, oblik čestica) i
- metalurških svojstava (nasipna gustoća, stlačivost, brzina tečenja).

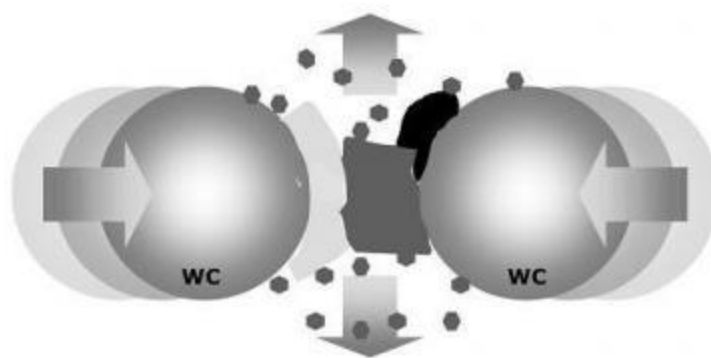
Analiza kemijskog sastava prahova uključuje određivanje udjela metalnih i nemetalnih nečistoća koje mogu biti prisutne u elementarnom stanju ili kao spojevi. Da je kemijski sastav praha vrlo bitan čimbenik koji utječe na kasnije operacije postupka metalurgije praha, ali i na konačna svojstva proizvoda, vidljivo je iz procesa sinteriranja. Naime, tijekom sinteriranja moguća je pojava raznih kemijskih reakcija između kompaktiranog komada i atmosfere gdje vrste reakcija i produkti ovise o kemijskom sastavu praha.

Kako bi se opisao i definirao oblik čestica praha koriste se dvije metode: analiza dimenzija čestica praha i analiza specifične površine čestica praha. Oblik čestica praha ovisi o sirovini i načinu dobivanja praha, a karakterizira se na temelju dimenzionalnosti i konture površine u tri osnovne skupine prikazane na slici 3. Tako čestice praha nepravilnog, štapićastog oblika posjeduju niže vrijednosti nasipne gustoće i brzine tlačenja, no vrlo dobru stlačivost i sinterabilnost, dok sferne čestice karakteriziraju više vrijednosti nasipne gustoće i brzine tlačenja, ali lošije karakteristike stlačivosti i sinteriranja. Specifična površina praha ima velik utjecaj na sinterabilnost, a najčešća metoda njenog mjerenja naziva se BET metoda (Brunauer, Emmet & Teller) i zasniva se na fenomenu fizikalne adsorpcije plinova na vanjskoj i unutrašnjoj površini materijala [2,7].



Slika 3. Oblici čestica praha i metode dobivanja [2]

Mljevenje je postupak mehaničkog oblikovanja praha u krutom stanju prilikom kojeg dolazi do hladnog oblikovanja, tj. deformacije i hladnog zavarivanja čestica praha. Postoje dvije vrste mljevenja, suho i mokro, ali se uobičajeno koristi mokro mljevenje jer ono omogućava pretvorbu dijelova praha u finu dispergiranu masu. Kao sredstvo za mokro mljevenje koriste se razna organska otapala kao što su: hexan, heptan, benzin, tetralin, alkohol ili aceton. Zadaća tih otapala je sprječavanje oksidacije prahova do koje bi gotovo sigurno došlo uslijed zagrijavanja suhim mljevenjem. Što je prosječna veličina čestice manja, to je veća aktivna površina praha, no što je veća aktivna površina praha, to je i veća opasnost od oksidacije. Mljevenje je prikazano na slici 4.



Slika 4. Postupak mljevenja [6]

Miješanje je tehnika čiji je primarni cilj postizanje homogene mješavine čestica praha u čvrstom stanju bez naknadnog smanjenja veličine čestica polaznih prahova. Provodi se zbog:

- pripreme pogodne raspodjele veličina čestica,
- sjedinjenja prahova iz kojih će tijekom sinteriranja nastati nove legure,
- dodataka sredstava za podmazivanje pri kompaktiranju, te zbog
- pripreme vezivnog sredstva potrebnog za oblikovanje prahova [2].

Razlikuju se miješanje, koje podrazumijeva prahove istog kemijskog sastava i istih ili različitih veličina čestica, i umiješavanje, koje podrazumijeva prahove različitog kemijskog sastava i različitih veličina čestica. Za postizanje homogene strukture dodaju se aditivi poput grafita i lubrikanata čija je glavna zadaća smanjenje trenja između mase praha i površine mlina. Postupak miješanja obavezno se provodi prije postupka kompaktiranja (iznimka je kompaktiranje samo jedne vrste praha), a može biti mokro ili suho, odnosno sa ili bez dodataka sredstva za podmazivanje [7].

Utjecaj koji će postupak mljevenja imati na prah ovisit će o fizikalnim i kemijskim svojstvima praha, atmosferi u kojoj se postupak provodi i parametrima mljevenja. Odabir parametara mljevenja temelji se na željenom rezultatu, karakteristikama praha i ponašanju praha tijekom postupka mljevenja. Tijekom postupka mljevenja na čestice praha djeluju četiri vrste sila [11]:

1. Udarca sila posljedica je trenutnog udarca jedne čestice u drugu,
2. Tlačna sila posljedica je lomljenja velikih aglomerata tvrdih neduktilnih materijala,
3. Smična sila pridonosi lomu čestica na manje,
4. Sila trenja je posljedica dodira krhotina ili novonastalih manjih čestica.

Jedan od ciljeva postupaka mljevenja jest miješanje odnosno homogenizacija čestica praha u krutom stanju. Miješanje je postupak spajanja prahova različita kemijskog sastava, kao što su elementarne mješavine prahova ili mješavine metala i nemetala.

Provodi se ponajprije kod mješavina prahova male veličine zrna, gdje je primarni cilj formiranje homogene mješavine čestica praha u krutom stanju bez naknadnog smanjenja veličine čestica polaznih prahova. Aditivi poput grafita i lubrikanata dodaju se kako bi se postigla homogena mikrostruktura. Stoga, cijeli je niz čimbenika koji utječu na postupak miješanja i na karakteristike mješavine prahova, a mogu se podijeliti u nekoliko skupina [12]:

- karakteristike bubnja (volumen bubnja, materijal i hrapavost površine bubnja)
- brzina mljevenja
- vrijeme mljevenja
- medij za mljevenje
- omjer mase kuglica i praha
- atmosfera
- lubrikanti.

Trajanje mljevenja i miješanja ovisi o njihovom intezitetu. Što je intezitet mljevenja i miješanja veći to je vrijeme mljevenja i miješanja kraće. To vrijeme varira zavisno o uređaju na kojem se izvodi mljevenje i miješanje. Kod 10 – litarskih mlinova postupak mljevenja i miješanja traje 4 – 6 dana, kod 100 – litarskih traje 2 – 4 dana, Vibracijskim mlinovima treba samo jedna trećina vremena koja je potrebna kugličnim mlinovima, a artitori su još efikasniji i njima treba samo 1/10 vremena kugličnih mlinova da bi obavili postupak mljevenja i miješanja. Unutrašnjost uređaja za mokro mljevenje i miješanje mora biti načinjena od tvrdo legiranih čelika kako bi se izbjeglo eventualno onečišćenje s česticama materijala. Brzina okretanja mlinova mora biti takva da centrifugalna sila kuglice diže do određene stijenke mlina, nakon čega se one kotrljaju prema dnu, a nikako da se „zalijepe“ za stjenku [13]. Kuglice su različitih veličina: od 6 – 14 mm za artitore, do 10 – 15 mm za vibracijske limove, odnosno 10 – 30 mm za kuglične mlinove. Nakon završetka postupaka mljevenja i miješanja, smjesa praha se odvaja od kuglica i zaštitne tekućine. Tekućina se odvaja ili dekantiranjem ili destilacijom. Prednost destilacije je u tome da je destilirana tekućina potpuno čista te se može ponovno koristiti. Smjesa prahova za tvrdi metal nema nikakva plastična svojstva te zbog toga

od nje nije moguće načiniti otpreske. Stoga se u tu smjesu dodaje 1 – 2 % plastifikatora (iskustveno je određeno 2% parafina za tvrdi metal) [4].

2.3.2. Kompaktiranje praha

Postupkom kompaktiranja dolazi do povezivanja čestica praha u željenu formu, a isto se ostvaruje uz primjenu visokog pritiska, što vodi ka deformaciji čestica praha i uklanjanju poroziteta. Kompaktiranje praha može se provesti djelovanjem vanjskog tlaka na prah a ono može djelovati u jednom smjeru, tj. jednoosno za jednostavnije dijelove, dvoosno ili čak iz više smjerova. Za dobivanje željene čvrstoće i dimenzija sirovca vrlo je bitna konstrukcija kalupa, ali i postizanje homogene gustoće što često predstavlja problem zbog nejednolikih prijenosa naprezanja kroz masu čestica praha. Glavni zadaci kompaktiranja prahova su [2,7]:

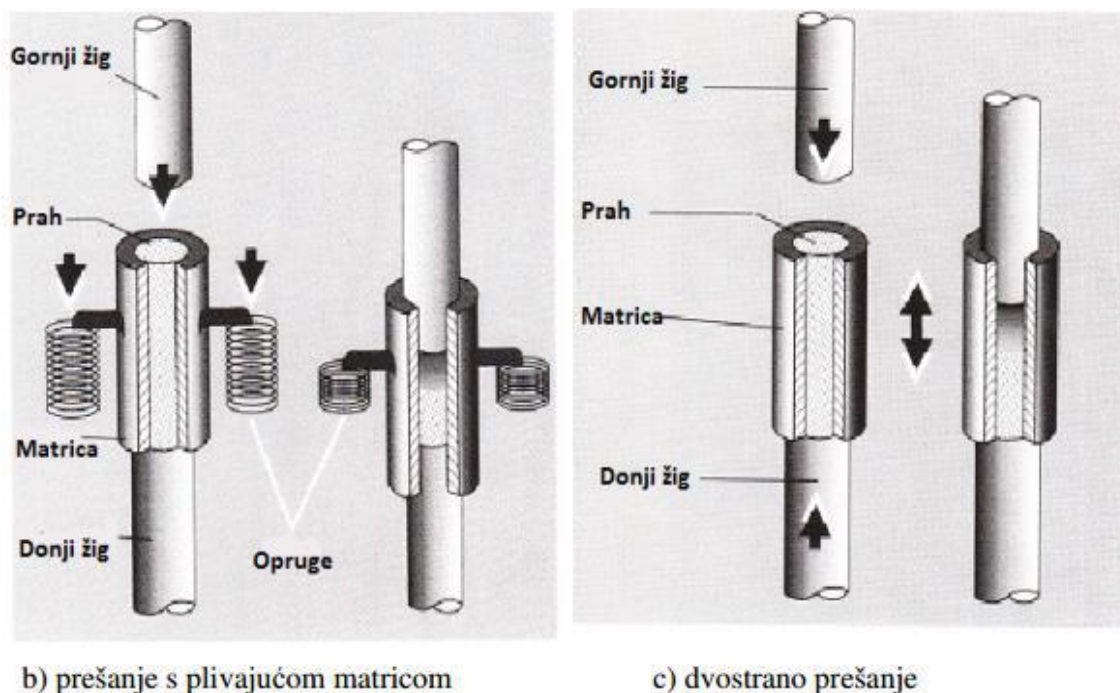
- konsolidirati prah u željeni oblik,
- omogućiti željene konačne dimenzije uzimajući u obzir promjene dimenzija koje proizlaze iz sinteriranja,
- omogućiti željeni stupanj i vrstu poroznosti,
- omogućiti odgovarajuću čvrstoću komada.

Pri navedenom postupku vrlo je bitna konstrukcija kalupa, koja će rezultirati željenom čvrstoćom sirovca, kao i točnošću dimenzija. Glavni je problem postupaka kompaktiranja nehomogena gustoća materijala, što u konačnici rezultira razlikama u dimenzijama gotovoga sinteriranog dijela. Navedeno je posljedica nejednolikog prijenosa naprezanja kroz masu čestica praha, čak i kod postupka izostatičkog prešanja, a posebno je izraženo kod postupaka kompaktiranja u krutom alatu. Tvrdi metali, odnosno granulat se prešaju u alatima na mehaničkim ili hidrauličnim prešama. Ovisno o alatu koji se preša postoje tri načina kompaktiranja [31]:

1. kompaktiranje pomoću gornjeg žiga (jednostrano prešanje),
2. kompaktiranje pomoću gornjeg i donjeg žiga (dvostrano prešanje),
3. kompaktiranje pomoću „plivajuće“ matrice (dvostrano prešanje).

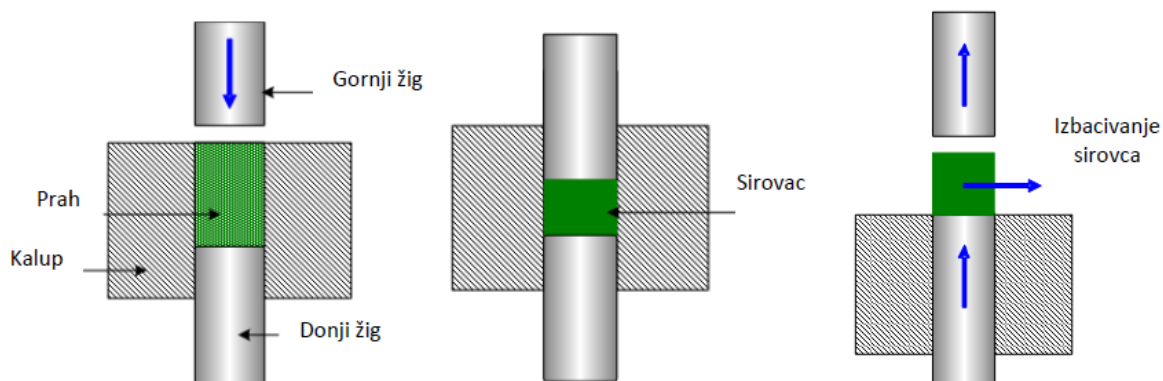
Postupci kompaktiranja su prikazani na slici 5. O vrsti granulata tvrdog metala koji se kompaktira ovisi sila prešanja. U slučaju „tvrdog“ granulata sila prešanja iznosi okvirno između $1,4 - 1,5 \text{ t/cm}^2$, a u slučaju „mekog“ granulata sila prešanja iznosi okvirno 1 t/cm^2 [27]. Ako je sila prešanja premala, otpresak može imati premalu gustoću, što može rezultirati mikroporozitetom u sinteriranom tvrdom metalu. U slučaju da je sila prešanja prevelika, u

otpresku se mogu pojaviti dugačke pukotine nevidljive oku. Nakon sinteriranja tvrdi metal na tim mjestima ima pukotinu i obično slojevito pukne.



Slika 5. Vrste postupaka kompaktiranja tvrdih metala [9]

Jednoosni postupak kompaktiranja u kalupu je najčešće upotrebljavan postupak konsolidacije praha koji se sastoji od operacija popunjavanja kalupa česticama praha, primjene pritiska putem klipa, rasterećenja povlačenjem klipa i izbacivanjem zelenog komada. Ovim postupkom pritisak na čestice praha prenosi se pomoću klipa koji se pomiče po jednoj osi što stavlja ograničenja na proizvodnju određenih dijelova. Ako se kompaktiranje izvodi samo pomoću jednog klipa javljaju se razlike u vrijednostima zelene gustoće dijelova različite debljine što je moguće smanjiti primjenom dvostrukih klipova (gornjeg i donjeg).



Slika 6. Postupak jednoosnog kompaktiranja u kalupu [7]

Postupci kompaktiranja u kalupu općenito se dijele na postupke hladnog i toplog kompaktiranja. Hladnim kompaktiranjem moguće je kontrolirati dimenzije zahvaljujući dobro definiranom kalupu i visokim tlakovima prešanja, a zahvaljujući mehanizaciji i automatizaciji procesa isti je visoko pouzdan i nudi visoku razinu proizvodnje. Za razliku od hladnog kompaktiranja, koji je najčešće upotrebljavana metoda kompaktiranja, toplo kompaktiranje je relativno nov postupak kojim se postižu znatno bolja mehanička i fizikalna svojstva, kao i više vrijednosti gustoće kompaktiranih dijelova. I dok se za hladno kompaktiranje tipične vrijednosti postignutih gustoća nakon provedenog postupka kreću u rasponu od 75 do 85 %, kod toplog kompaktiranja te vrijednosti mogu iznositi čak do 92 %. Postupak toplog kompaktiranja zahtjeva strogu kontrolu temperature s ciljem izbjegavanja nejednoličnosti gotovog proizvoda kao posljedice pregrijavanja polimera (plastifikatora) dodanog prahu ili mješavini zbog smanjenja trenja između čestica praha i stranica kalupa. Zahvaljujući dodanom polimeru, nakon hlađenja, dolazi i do porasta čvrstoće kompaktiranog komada [7].

Općenito, postupke kompaktiranja u kalupu dijelimo na postupke hladnog kompaktiranja i postupke toplog kompaktiranja. Uz kompaktiranje praha u kalupu, postoje i drugi postupci. Hladno izostatičko prešanje CIP (engl. cold isostatic pressing) jest postupak kompaktiranja praha primjenom pritiska jednolično iz svih smjerova. Toplo izostatičko prešanje, HIP, postupak je primjene izostatičkog tlaka na komad pri povišenoj temperaturi u posebno konstruiranom spremniku. Sinter/HIP postupci omogućuju proizvodnju složenih oblika teorijske gustoće primjenom dviju tehnoloških operacija: postupka sinteriranja u tekućoj fazi, najčešće u vakuumu, i postupka toploga izostatičkog prešanja. Parametri koji karakteriziraju sve procese su:

- temperatura alata i praha,
- tlak ,
- medij (atmosfera u kojoj se izvodi postupak),
- vrijeme primjene tlaka.

2.3.1. Sinteriranje

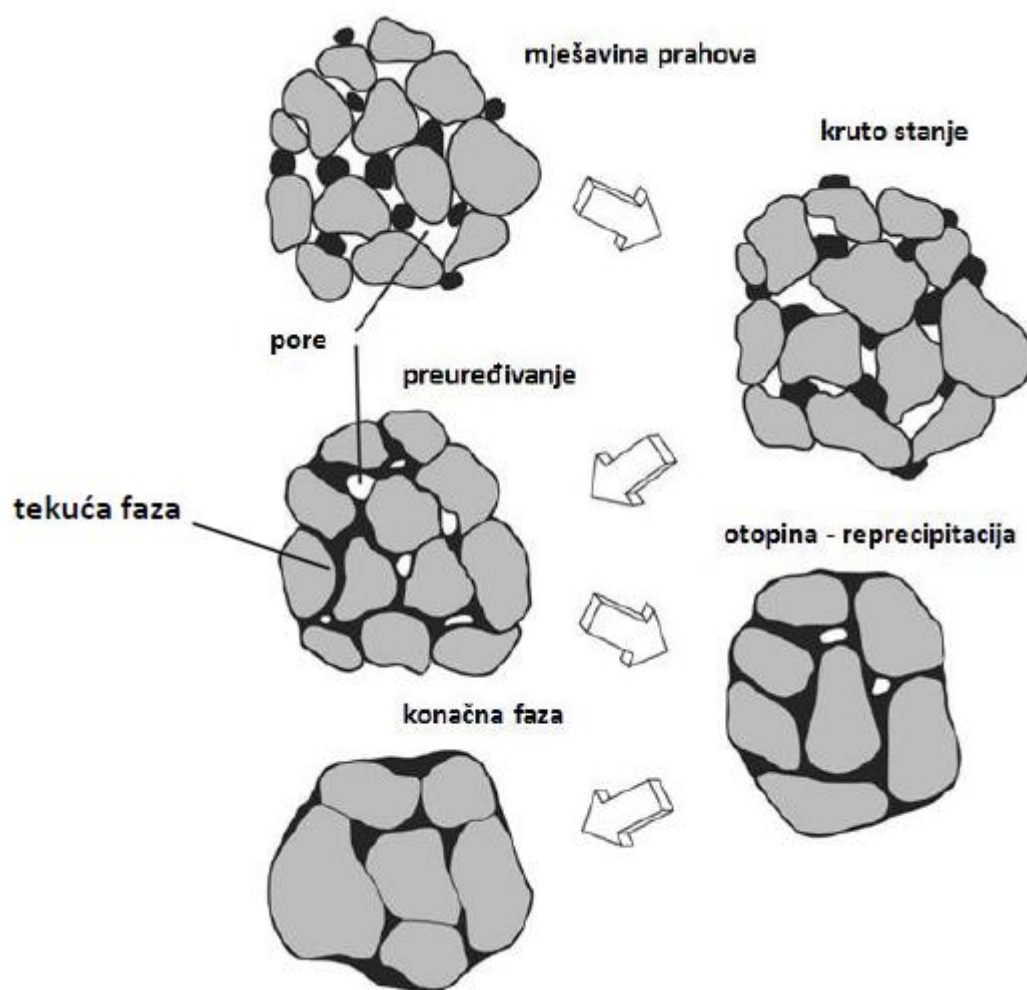
Sinteriranje je najznačajnija tehnološka operacija postupka metalurgije praha koja se definira kao tehnika za proizvodnju dijelova kontrolirane gustoće iz metalnih ili keramičkih prahova primjenom toplinske energije. Tijekom postupka sinteriranja dolazi do skupljanja, zgušnjavanja, nastanka čvrste otopine i konačne mikrostrukture, što ga čini iznimno složenim procesom. Sinteriranje se definira kao toplinska obrada praha ili kompaktiranog komada na temperaturi nižoj od temperature taljenja glavnog konstituenta u svrhu povezivanja čestica i poboljšanja čvrstoće [4]. Čestice praha povezuju se zagrijavanjem na dovoljno visoku temperaturu, pri čemu dolazi do ubrzanih difuzijskih procesa između atoma čestica praha, njihova međusobnog povezivanja te, u konačnici, nastanka čvrstoga komada. Zagrijava se u vakuumu ili zaštitnoj atmosferi kao što je argon ili vodik, a najčešće se provodi pri temperaturi od 0,7 do 0,9 T_t , gdje je T_t temperatura taljenja glavnog konstituenta metala ili legure [7]. Zagrijavanjem na dovoljno visokoj temperaturi dolazi do ubrzanih difuzijskih procesa između atoma čestica praha, njihova međusobnog povezivanja i nastanka čvrstog komada. Postupak sinteriranja može se podijeliti na dva tipa – sinteriranje u čvrstom stanju i sinteriranje u tekućem stanju. Procjenjuje se da se više od 70 % sinteriranih proizvoda dobiva postupkom sinteriranja u tekućem stanju kojeg karakteriziraju niski troškovi proizvodnje i dobra produktivnost. U većini slučajeva postupak sinteriranja imaće za posljedicu eliminaciju poroziteta, postizanje gotovo teoretske gustoće i željenih svojstava. Mnogo čimbenika utječe na konačna svojstva gotovog proizvoda, a najznačajniji su ovi:

- atmosfera sinteriranja
- temperatura i vrijeme sinteriranja
- brzina zagrijavanja i hlađenja
- nečistoće

Karakteristika sinteriranja u tekućem stanju je nastanak tekuće faze koja omogućava veće brzine zgušnjavanja i snižava temperaturu sinteriranja. U prisustvu tekuće faze razlikuju se dva oblika sinteriranja [7]:

- tekuća faza nastaje zagrijavanjem mješavine prahova i prisutna je tijekom cijelog visoko temperaturnog dijela postupka (primjena za W-Ni-Fe i WC-Co sustave),
- tekuća faza nastaje djelomičnim taljenjem prelegiranih prahova zagrijavanjem iznad solidus temperature (primjena kod alatnih i nehrđajućih čelika, superlegura).

Zgušnjavanje tijekom sinteriranja odvija se kroz tri faze (slika 7.): preuređivanje, otopina – reprecipitacija i konačna faza. Razlikujemo primarno i sekundarno preuređivanje. Primarno preuređivanje je posljedica djelovanja kapilarnih sila, dok je sekundarno preuređivanje posljedica djelovanja tekuće faze. Do zgušnjavanja dolazi preraspodjelom malih čestica između velikih, a pore se eliminiraju zahvaljujući viskoznom strujanju. U kojoj mjeri će doći do zgušnjavanja tijekom ove faze ovisi o količini taline, veličini čestica i topivosti krutine u talini. Većina sustava ne posjeduje dovoljnu količinu tekuće faze kojom bi došlo do popunjavanja svih pora u fazi preuređenja pa se paralelno s njom javlja još jedna faza, faza otopine, koja dominantna postaje tek tijekom druge faze sinteriranja. Prijenosom mase ili reprecipitacijom otopine mijenja se oblik čestica praha i dolazi do raspodjele veličine čestica što za posljedicu ima povećanje gustoće. Zbog promjene oblika zrna dolazi do boljeg slaganja među zrnima i popunjavanja preostalih pora. Posljedica otapanja malih zrna i reprecipitacija u veća zrna naziva se Ostwaldov efekt ili srašćivanje zrna. Konačnu fazu sinteriranja karakterizira vrlo sporo zgušnjavanje kao posljedica formiranja čvrste strukture. Tijekom ove faze dolazi do promjena zaostalih pora. Tlak zaostalog zraka unutar pore koji se ne može rastvoriti u materijalu onemogućuje zgušnjavanje, no ukoliko je zrak u matrici rastvorljiv, velike pore će rasti na račun malih pora mehanizmom srašćivanja. Tijekom posljednje faze dolazi i do sinteriranja u čvrstom stanju difuzijom što je posljedica kontakta između zrna [2, 7].



Slika 7. Faze zgušnjavanja tijekom sinteriranja u tekućoj fazi [2]

Sinteriranje otpresaka odvija se u pećima za sinteriranje u zaštiti reducirajućeg plina ili u vakuumu. Otpresci za sinteriranje slažu se na grafitnu podlogu. Ako su podloge nove ili nisu upotrebljavane više od dvadeset dana potrebno ih je odžariti na 1100 C. Podloge moraju biti premazane suspenzijom etilnog alkohola (tehničkog) ili benzina i cirkonijskog oksida u prahu da bi se otpresci zaštitili od difundiranja ugljika iz podloge. Tako premazane ploče treba sušiti 2 do 3 sata [9]. Temperature i vremena sinteriranja ovise o vrsti tvrdog metala odnosno o udjelu vezivne komponente (Co, Ni ili Mo) kao što možemo vidjeti iz tablice 4.

Tablica 4. Parametri temperature i vremena sinteriranja ovisno o udjelu vezivne komponente tvrdog metala [6]

Temperatura (°C)	Vrijeme (min.)	% vezivne komponente
1215	15	25-30
1310	45	15
1350	60	10
1400-1450	60	4-6

Kako bi analizirali pogrešku pri izradi materijala, moramo poznavati njegova svojstva u konačnici. Sam naziv ovih materijala ukazuje na njihovo najvažnije svojstvo – tvrdoću. Osim tvrdoće tvrde metale karakterizira i zadovoljavajuća žilavost što u kombinaciji rezultira odličnim mehaničkim svojstvima. Zahvaljujući visokim iznosima tvrdoće (osobito na visokim temperaturama) i otpornošću na trošenje, tvrdi metali su danas nezamjenjivi u proizvodnji alata za sve vrste materijala i obrada odvajanjem čestica. Tvrdoća im je iznad 1000 HV30, prema čemu su i dobili ime. Kemijski sastav, točnije omjer čestica WC i Co, znatno utječe na postignute vrijednosti tvrdoće. Kako je Co znatno mekši i žilaviji, može se zaključiti da se tvrdoća tvrdih metala smanjuje porastom sadržaja Co. Mjerenje tvrdoće relativno je jednostavno ispitivanje i zbog toga je široko primijenjena metoda karakterizacije mehaničkih svojstava tvrdih metala. Dvije standardne metode primjenjuju se za određivanje tvrdoće tvrdih metala [6]:

- mjerenje tvrdoće po Vickersu, HV 30, sukladno ISO 6507,
- mjerenje tvrdoće po Rockwellu, HRA, sukladno ISO 6508,
- ispitivanje ultra mikro tvrdoće, sukladno EN ISO 14577-1.

Tvrdoća tvrdih metala najčešće se određuje po Vickersovoj metodi. Preporučena vrijednost primijenjenog opterećenja iznosi 294 N, što odgovara HV30 iako se može primijeniti bilo koja vrijednost opterećenja. Tvrdoća tvrdih metala relativno je neovisna o primijenjenom opterećenju za mjerene metode HV 5 - HV 50. Pri manjim opterećenjima, posebice ispod HV 1, vrijednost tvrdoće se povećava. Ne postoji točno objašnjenje takve pojave, ali kao mogućnost navode se razlike u opsegu područja plastične deformacije i pripadajućih mehanizama deformacije ili ograničenja mjerenja [6]. Navedena je pojava izraženija u slučaju tvrdih metala viših vrijednosti tvrdoće. Veličina čestice volfram karbida je jedan od parametara koji direktno utječu na glavna svojstva tvrdih metala; tvrdoću i žilavost. Postoje tvrdi metali koji imaju isti sastav, a razlikuje ih jedino prosječna veličina zrna volfram

karbida. Zbog razlike u veličini zrna, dolazi i do razlike u svojstvima, u prvom redu tvrdoće i žilavosti. Veću žilavost i manju tvrdoću imaju tvrdi metali koji imaju veću prosječnu veličinu karbidnog zrna. Savojna čvrstoća ima maksimum u području 0,4 – 0,6 μm razmaka među karbidnim zrnima. Svojstva tvrdih metala su prikazana u tablici 5.

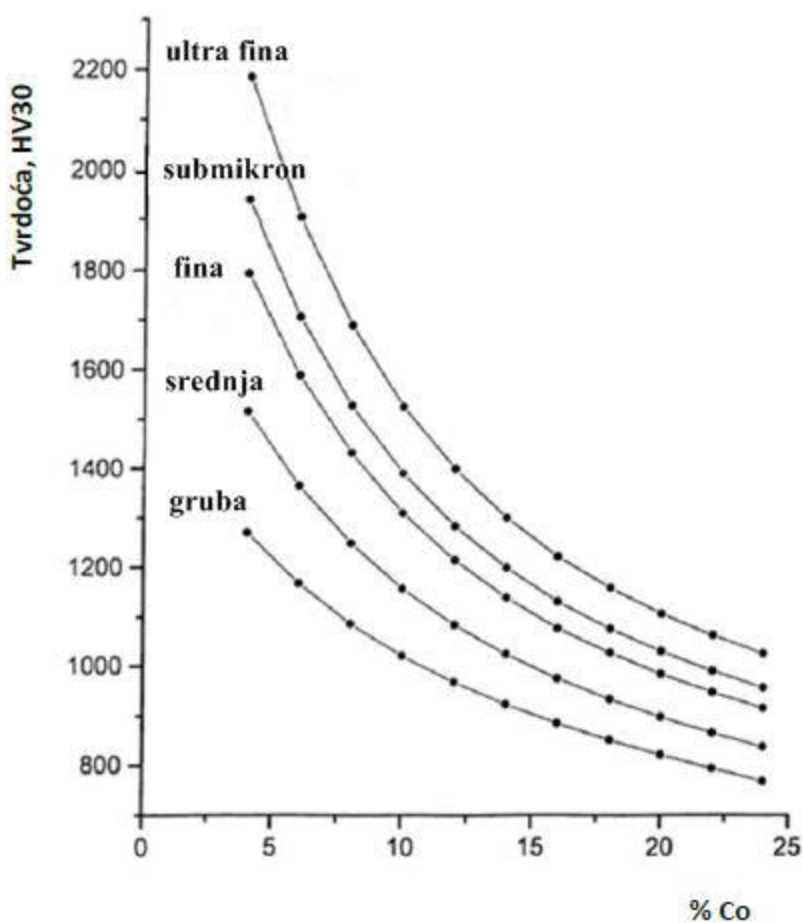
Tablica 5. Fizikalna svojstva tvrdih metala tipa WC- Co [4]

Maseni udio kobalta (%)	Gustoća (g/cm ³)	Tvrdoća po Vickersu (HV)	Savojna čvrstoća (N/mm ²)	Tlačna čvrstoća (N/mm ²)	Modul elastičnosti (kN/mm ²)
2,5	15,3	1780	1100		660
6	14,9	1550	1600	5300	620
9	14,6	1450	1850	4900	580
12	14,3	1300	2000	4400	570
15	13,9	1250	2200	4000	530
20	13,6	950	2400	3700	490
25	13,2	850	2400	3400	460

Ti tvrdi metali s keramičkom fazom ugrađenom u metalno vezivo kombiniraju tipična svojstva keramike, kao što su visoka tlačna čvrstoća i kemijska stabilnost, s tipičnim metalnim svojstvima poput dobre toplinske i električne vodljivost. Tu su još i:

- visoka temperatura taljenja,
- visok modul elastičnosti,
- visoka vlačna čvrstoća,
- dobra postojanost pri promjenama temperature,
- dobra prionjivost s metalnim taljevinama,
- izvrsna otpornost na koroziju [14].

Tvrdoća tvrdih metala potječe od čestica WC, a ovisi o kemijskom sastavu, veličini čestica polaznog praha, veličini zrna karbida nakon sinteriranja, mikrostrukturnim karakteristikama i parametrima sinteriranja. Kada se govori o utjecaju kemijskog sastava implicira se na postotak kobalta u tvrdom metalu, odnosno na omjer čestica WC i Co. S obzirom na to da je Co znatno mekši i žilaviji, povećanjem postotka Co u tvrdom metalu tipa WC-Co dolazi do smanjenja tvrdoće (slika 8.), no istu je moguće povećati dodatkom inhibitora rasta zrna (poput VC, Cr₃C₂). U svom sastavu, tvrdi metali mogu sadržavati i male količine TiC, TaC i NbC karbida koji povoljno utječu na tvrdoću, otpornost plastičnoj deformaciji i smanjenje čvrstoće pri povišenim temperaturama što u konačnici rezultira smanjenjem deformacije ruba reznog alata [2].



Slika 8. Ovisnost tvrdoće o %Co [2]

Zbog svojih vrlo dobrih svojstava (prvenstveno zbog velike tvrdoće) tvrdi metali nalaze široko područje primjene. Upotrebljavaju se pri različitim postupcima obradbe metala, kamena, plastike i drva. Rezne pločice od tvrdog metala pričvršćuju se na čelične drške tvrdim lemljenjem, zavarivanjem ili mehanički. Rezne se pločice uglavnom ne bruse, ali su istrošene pločice važna sekundarna sirovina za izdvajanje volframa, kobalta i drugih karbida.

Tvrdi metali na osnovi WC-Co, s masenim udjelom kobalta od 3 - 15 % i veličinom zrna volframovog karbida od 0,5 – 5 μm , upotrebljavaju se za obradbu odvajanjem čestica obradaka s kratkom strugotinom (sivi lijev, polimeri). Također, primjenjuju se za izradu kalupa za oblikovanje metala i nemetala, ali samo uz neudarno opterećenje. Nisu prikladni za obradbu materijala dugačke strugotine, jer naginju privarivanju čestica obratka na oštricu alata. Za izradu valjaka, matrica i drugih dijelova veće mase većinom se upotrebljava ova vrsta

tvrdih metala. Materijali s dugom strugotinom obrađuju se višekarbidnim tvrdim metalima (npr. WCTiC-Co), pri čemu niobij, koji često dolazi uz tantal, ne smeta do masenog udjela 30%. Ti su tvrdi metali toplinski i oksidacijski postojaniji, a i imaju znatno veću otpornost na navarivanje čestica strugotine. TiC se teže disocira pa i manje difundira u kobaltnu vezivnu masu, tako da se ta masa ipak legira samo volframom i ugljikom, a TiC i WC zajedno stvaraju mješoviti karbid. Na slici 9. prikazani su neki predmeti od tvrdog metala [4].



Slika 9. Proizvodi od tvrdog metala [12]

Smanjenjem udjela titanova karbida u odnosu na gore navedene tvrde metale, dobivamo tvrde metale pogodne za obradu materijala koji se teško obrađuju (visokolegirani čelici i neki obojeni metali). Ta se vrsta tvrdih metala označava kao tvrdi metali šire namjene. Oni su pogodni za obradu materijala i sa kratkom i sa dugom strugotinom, ali su manje trajni.

Pločice od tvrdog metala i alati s pločicama od tvrdog metala (glodala, tokarski noževi,...) koriste se za :

- obradu svih vrsta metala (glodanjem i tokarenjem) i svih vrsta obrada: finu, srednju i grubu,
- obradu nemetala, keramike i plastike,
- obradu obojenih metala,
- obradu drva i kamena,
- primjenu u rudarstvu (udarna i rotaciona bušenja),
- primjenu u građevinarstvu,
- izradu alata za probijanje, duboko vučenje i provlačenje žice,

- izradu konstrukcijskih dijelova otpornih na trošenje (valjaka, izmjenjivih košuljica, cilindara, turbinskih lopatica itd.) [12].

Podaci o svjetskoj proizvodnji tvrdih metala pokazuju da gotovo 67 % proizvedenih tvrdih metala otpada na proizvodnju reznih alata za obradu metala. 13 % ukupne proizvodnje odlazi na alate za rudarstvo, bušenje nafte i gradnju tunela, 11 % na alate za obradu drveta, a tek 9 % na građevinarstvo. Na temelju navedenih postotaka jasno je da je najvažnije područje primjene tvrdih metala izrada reznih alata u obradi materijala odvajanjem čestica [11].

Tvrđi materijali korišteni u tu svrhu podijeljeni su u šest skupina:

- **tvrdi metali skupine K** - prikladni za obradu materijala s kratkom strugotinom poput ljevova na bazi željeza, porculana, kamena, drva i polimernih materijala,
- **tvrdi metali skupine P** - prikladni za obradu materijala s dugom strugotinom,
- **tvrdi metali skupine M** – prikladni za obradu korozijski postojanih čelika,
- **tvrdi metali skupine N** – prikladni za obradu Al i Mg legura, keramike,
- **tvrdi metali skupine S** – prikladni za obradu superlegura, titana i njegovih legura,
- **tvrdi metali skupine H** – prikladni za obradu tvrdih materijala.

Ultra fini i nano prahovi koriste se za proizvodnju mikroalata, posebice mikrosvrđala, za matične ploče u mini elektroničkoj opremi, kao što su pametni mobilni telefoni. Osim toga, tvrdi metali koriste se za izradu prstena na pločicama za izvlačenje ili za izradu matrica za preše, no s njima je moguće i obložiti izložena mjesta i dijelove strojeva kao što su ventilska sjedišta i bridovi lopatica parnih turbina. Svoju primjenu su našli i u izradi alata za duboko bušenje zemljine kore. Različite vrste tvrdih metala tipa WC-Co s masenim udjelom kobalta 6 - 17 % i veličinom karbidnih zrna do 10 μm koriste se u rudnicima za kopanje ugljena i rude, te pri obradi kamena [11].

Tablica 6. Područja primjene različitih vrsta tvrdih metala ovisno o sadržaju % Co i veličini zrna [7]

Vrsta	Mikrostrukturne faze	Sadržaj Co, %	Područje primjene
nano ultra fina	WC, Co	3 - 9	mikroalati za mini elektroničku opremu
	WC, Co	2 - 4 6 - 9	obrada drva, dijelovi otporni na trošenje mikrobušilice i mikroalati za matične ploče, rezní alati za obradu metala
submikron fina	WC, Co	10 - 16	rezní alati, noževi za papir
	WC, Co	4 - 16	rezní alati za metal, alati za vratila
	WC-Ni(Cr)(Co)	4 - 20	kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi
	WC-(Ti,Ta,Nb)C-Co	4 - 15	rezní alati za obradu čelika
	WC, Co	4 - 25	rezní alati za metal, dijelovi otporni na trošenje
	WC-Ni,(Cr)(Co)	4 - 20	kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi
srednja gruba ekstra gruba	WC-(Ti,Ta,Nb)C-Co	4 - 15	rezní alati za obradu čelika
	WC, Co	4 - 25	teški uvjeti obrade, obrada metala
	WC-Ni(Cr)(Co)	4 - 20	kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi
	WC, Co	4 - 25	alati za rudarstvo, alati za bušenje nafte i plina
	WC, Co	4 - 25	obrada metala, alati za rudarstvo, alati za bušenje nafte i plina
	WC, Co	4 - 25	obrada metala, alati za rudarstvo, alati za bušenje nafte i plina

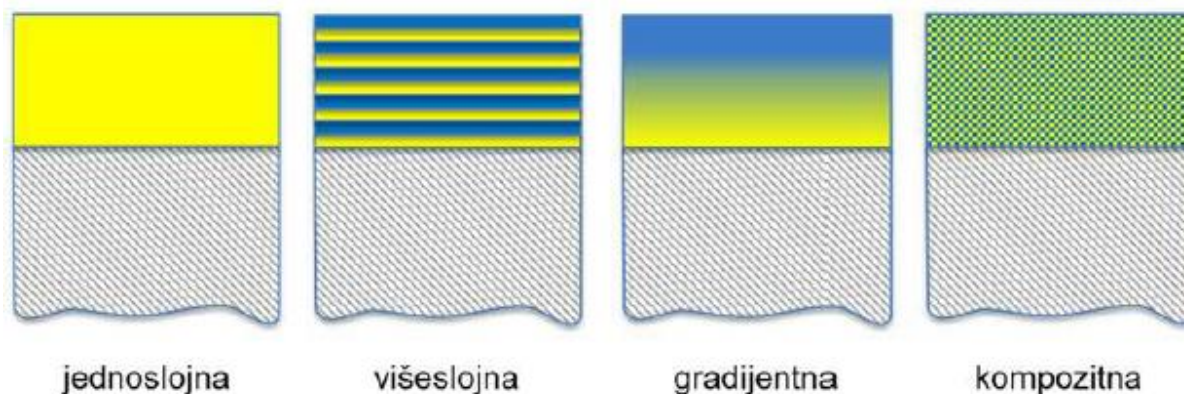
3. POSTUPCI PREVLAČENJA POVRŠINA

S ciljem smanjenja proizvodnih troškova, trošenja i produljenja vijeka trajanja alata na površinu se nanose tanke tvrde prevlake. Tanke tvrde površinske prevlake najuspješniju tribološku komercijalnu primjenu imaju upravo na reznim alatima koji nakon prevlačenja posjeduju izvanredne mehaničke i tribološke karakteristike koje im omogućuju da duži period ostanu u upotrebi, te tako proizvedu veći broj gotovih dijelova s istom točnošću. Uporaba površinskih prevlaka omogućuje da se specifična zahtijevana svojstva odabranog materijala koncentriraju upravo tamo gdje su najpotrebnija. Glavni povoljni učinak koji se ostvaruje njihovom uporabom je smanjenje trenja jer ono rezultira manjom razvijenom toplinom, manjim silama rezanja i smanjenom adhezijom između alata i obratka. Osim niske adhezije od materijala prevlake zahtjeva se i dobra otpornost na abrazijsko trošenje, visoka tvrdoća i kemijska inertnost. Prevlake mogu značajno promijeniti mehanička, toplinska, optička i električna svojstva površine i uglavnom nemaju utjecaja na svojstva osnovnog materijala [7].

Razvoj prevlaka otpornih na trošenje započeo je u 60-im godinama prošlog stoljeća kada su paralelno razvijani postupci kemijskog prevlačenja iz parne faze (CVD) i fizikalnog prevlačenja iz parne faze (PVD). Ti postupci, skupa sa svojim modificiranim inačicama, danas igraju značajnu ulogu u mnogim industrijskim granama. No izbor najpogodnije prevlake za određenu primjenu i njenog načina taloženja često nije jednostavan proces s obzirom na to da je broj odgovarajućih tvrdih prevlaka te njihovih kombinacija, u konstantnom porastu [14].

Prema arhitekturi prevlake tvrde prevlake se mogu podijeliti na sljedeće vrste (slika 10):

- **jednoslojne prevlake** – sadrže jednu strukturu fazu,
- **višeslojne prevlake** – sadrže više slojeva različitog sastava s jasnim prijelazom između slojeva,
- **gradijentne prevlake** – sadrže više slojeva čiji se sastav postupno mijenja od jednog do drugog sloja bez da je prijelaz između slojeva jasno izražen,
- **kompozitne prevlake** – sadrže jednu fazu raspršenu u kontinuiranoj matrici [16].



Slika 10. Vrste struktura tvrdih prevlaka [17]

Svojstva tvrdih prevlaka dijele se na:

- mikrostrukturna (kemijski sastav, mikrostruktura, topografija površine, hrapavost),
- mehanička (tvrdoća, čvrstoća, žilavost, otpornost na trošenje, trenje),
- fizikalna i kemijska (gustoća, električna, magnetska, toplinska i optička svojstva, otpornost na koroziju i oksidaciju).

Za tribološku primjenu od primarne su važnosti mehanička svojstva, odnosno tvrdoća. No kada se raspravlja o otpornosti na trošenje ne smije se zanemariti ni žilavost koja se kod gotovo svih vrsta materijala smanjuje s povećanjem tvrdoće. Iz tog razloga, današnji trendovi u razvoju triboloških prevlaka usmjereni su ka povećanju žilavosti prevlaka primjenom višeslojnih ili gradijentnih prevlaka sa slojevima različitih tvrdoća i žilavosti, ali i prema poboljšanju kemijske i toplinske otpornosti. Tvrdoća prevlake, osim što ovisi o debljini, strukturi, kemijskom sastavu prevlake i tvrdoći podloge, ovisi i o veličina zrna [7].

3.1. PVD postupak prevlačenja površina

Kod PVD postupka materijal prevlake u vakuumskoj komori se dovodi u parnu fazu (isparavanjem, sublimacijom, bombardiranjem ionima, itd.) te se potom usmjerava na površinu obratka gdje se parna faza kondenzira u obliku tankog filma. Postupak PVD provodi se pri nižim temperaturama (150-500°C) kod kojih nema faznih transformacija u čeliku. PVD postupkom mogu se postići tvrde prevlake otporne na trošenje (debljina 2 do 50 μm) praktički od svih elemenata. Za tribološke svrhe primjenjivi su nitridi i karbonitridi kao na primjer TiN, CrN, Cr₂N, Ti(C,N), (Ti,Al)N i drugi. Od dobivenih prevlaka se zahtijeva dobra prionjivost

na osnovni materijal i kompaktna morfologija. PVD postupak provodi se na temperaturama ispod 500 °C pa su za osnovni materijal prikladni svi čelici kojima se popuštanje izvodi pri temperaturama višim od 500°C (brzorezni čelici, alatni čelici za topli rad, poboljšani čelici) te, naravno, metalno-keramički kompoziti, tvrdi metali i neželjezne legure. Primjenom ovog postupka uvelike se smanjuje faktor trenja (čak do iznosa oko 0.02), povećava se tvrdoća (preko 3000 HV i više) i sl. Osim dobrih triboloških svojstava PVD prevlake imaju vrlo dobra svojstva kao što su: otpornost na koroziju, otpornost na kemijsko djelovanje te estetska svojstva [16-18].

Možemo zaključiti da se postupak sastoji od nekoliko faza koje se nadovezuju jedna na drugu. Te faze su redom [17]:

- Isparivanje materijala prevlake na substrat;
- Prijenos materijala prevlake na substrat;
- Kondenzacija para, nastanak i rast klica kristalizacije;
- Stvaranje veza prevlaka-substrat;
- Rast sloja - nukleacija i reakcije s prije nanesenim materijalom;
- Promjene u strukturi prevlake tijekom ili nakon taloženja.

U PVD postupku, pare materijala prevlake mogu se dobiti toplinskim ili netoplinskim postupcima. Za toplinske postupke isparivanja materijal prevlake se grije do određene temperature na kojoj je tlak metalnih para oko 10^{-2} mbara.

Toplinski postupci isparavanja materijala prevlake uobičajeno koriste [9]:

1. isparavanje elektrootpornim zagrijavanjem
2. isparavanje snopom elektrona
3. isparavanje indukcijskim zagrijavanjem
4. grijanje i isparavanje impulsnim laserskim snopom
5. isparavanje katodnim lukom

Isparivanje u vakuumu je PVD postupak pri kojem isparene čestice materijala prevlake dolaze do substrata bez sudaranja s drugim česticama.

Prednost taloženja u vakuumu je u tome što slojevi mogu biti naneseni velikim brzinama preko širokog područja vrlo visoke čistoće. Ostale prednosti isparavanja u vakuumu jesu mogućnost preciznog definiranja mjesta taloženja materijala, visoki stupanj nanošenja

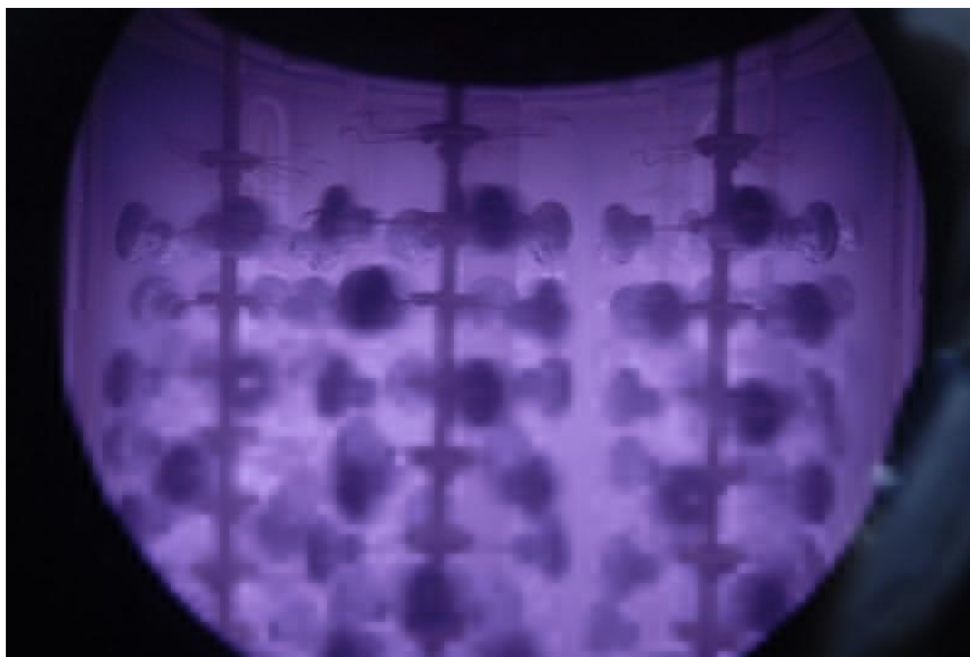
prevlake te jednostavno praćenje brzine nanašanja. Materijal visoke čistoće relativno je jeftin a tehnika koja se koristi također je jeftinija s obzirom na ostale PVD postupke.

Nedostaci PVD postupka s isparivanjem u vakuumu jesu slaba pokrivenost površine kod kompliciranijih oblika obradaka te su samim time potrebne i složenije naprave. Teško je taloženje većine prevlaka kemijskih spojeva i slitina, ispareni materijal prevlake je neefikasno iskorišten te je moguća regulacija svega nekoliko radnih parametara. Investicijski troškovi PVD uređaja su veći nego kod drugih PVD postupaka, a tokom procesa prevlačenja potrebno je mnogo toplinske energije [19].

PVD postupak uz isparivanje u vakuumu se uobičajeno koristi za nanošenje slojeva čistih metala kao što su: Al, Ag, Au, Ni, Cr, Ti, Mo i W, neke slitine kao: nehrđajući čelik, Ni-Cr slitine, Pb-Sn slitine i dr. , te određenih spojeva: Al_2O_3 , TiC i TiB_2 .

Materijal prevlake može biti prenesen od izvora do substrata kroz različite radne medije: vakuum, plin i plazmu. Vakuum omogućuje regulaciju onečišćenja radnog medija u komori za prevlačenje u svim željenim omjerima. Plinovito okruženje može zagrijati energijske čestice i izazvati parno-faznu nukleaciju koja ovisi o gustoći plina. Pod okruženjem plazme, mnoge reaktivni materijali postaju termodinamički aktivniji, što ih, naravno, čini i kemijski aktivnijima. [17]

Za dobru izvedbu PVD postupka potreban je visoki vakuum kako bi se izbjeglo sudaranje čestica materijala prevlake sa drugim česticama i time utjecalo na čistoću prevlake te efikasnost postupka. U praksi je poželjan iznos vakuuma oko $\sim 10^{-6}$ mbara. Ispareni materijal do substrata se može prenijeti također i kroz plin ili plazmu [20].



Slika 11. Prikaz unutrašnjosti komore u kojoj su obratci okruženi plazmom koja prenosi materijal prevlake [17]

Kad atomi prevlake kondenziraju na površini substrata oni tvore klice kristalizacije. Klice rastu sakupljajući atome po površini substrata. Što je veća gustoća klica to je potrebno manje materijala prevlake kako bi se stvorio kontinuirani sloj. Ukoliko se taloži visokom gustoćom neparivanih atoma, energija oslobođena iz materijala prevlake kondenzacijom može biti dovoljna za zagrijavanje substrata [19].

Materijal prevlake se može raširiti i reagirati sa substratom tvoreći graničnu zonu. Dio prevlake u graničnoj zoni značajan je za adheziju prevlake na substrat i svojstva prevlake.

Ispod granične zone nalazi se zona difuzije. U njoj nastaje postepena promjena sastava granične zone bez formiranja spojeva. Difuzijska zona nastaje kad materijal prevlake i substrata imaju jednaku topivost. Također na pojavu difuzijske zone utječu temperatura i vrijeme difuzije. Pojava difuzijske zone ispod PVD prevlake je vrlo česta kod metalnih sustava. U visokotemperaturnim procesima, materijal substrata može biti lošijih mehaničkih svojstava blizu zone difuzije.

Difuzija s kemijskim reakcijama stvara zonu spojeva. Nastali spojevi su vrlo često krhki s velikim zaostalim naprezanjima. Zaostala naprezanja u zoni spojeva nastaju zbog volumnih promjena pri stvaranju novih faza. Ta naprezanja mogu uzrokovati mikropukotine, i slaba mehanička svojstva ovog pod sloja prevlake. Zona spojeva omogućuje dobru adheziju, no ako je ta zona predebela, razvoj poroznosti i krhkih spojeva vodi do loše adhezije. Zona spojeva

najčešća je u reaktivnim sustavima ili intermetalnim sustavima. Na pojavu i svojstva zone spojeva moguće je utjecati [19]:

- čišćenjem i pripremom površine substrata;
- promjenom temperature substrata i vremena taloženja;
- uvađanjem dodatne energije u površinsku zonu tijekom taloženja bombardiranjem ionima, laserskim grijanjem i dr.

3.2. CVD postupak prevlačenja površina

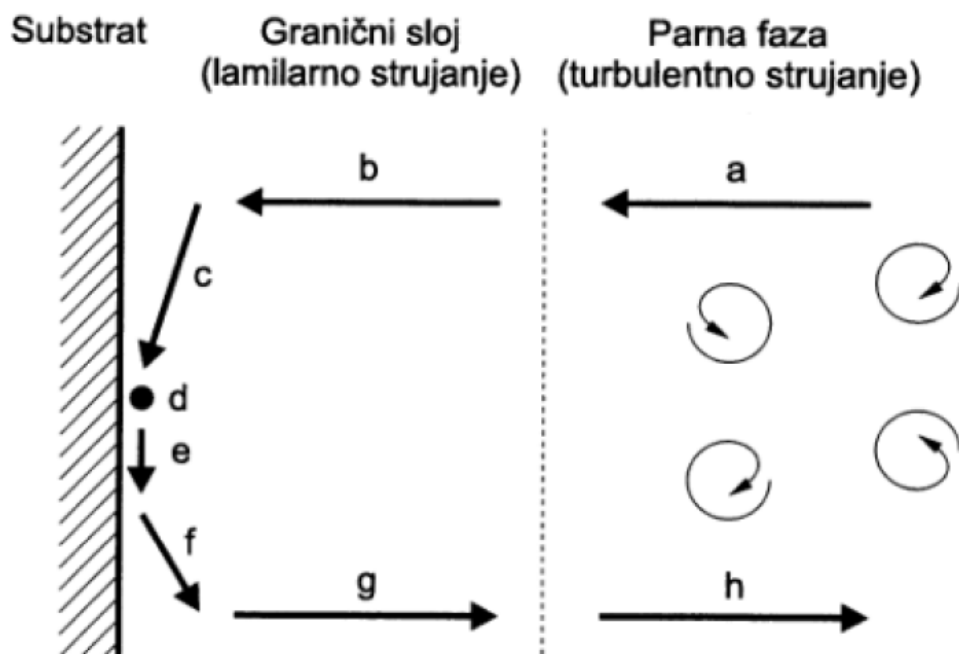
CVD postupak je postupak nanošenja slojeva u parnoj fazi kemijskim putem koji se provodi na temperaturama između 800-1000°C u struji reakcijskog plina, a uključuje interakciju između smjese plinova u aktivnom okolišu (toplina, svjetlo, plazma) i površine zagrijanoga osnovnog materijala. Princip CVD postupka temelji se na kemijskom raspadu nekih od korištenih plinskih konstituenata i kemijskim reakcijama jednog ili više plinovitih spojeva s drugim parnim ili plinovitim spojevima za dobivanje gustoga, čvrstog i stabilnog filma ili prevlake na zagrijanom supstratu. Upravo visoka temperatura, koja je viša od svih temperatura popuštanja predstavlja najveći nedostatak CVD postupaka te se iz toga razloga najčešće primjenjuje kod prevlačenja tvrdih metala i keramike. Budući da se prethodno sinteriranje provodi pri višim temperaturama, pri postupku CVD nema promjena mikrostrukture i dimenzija. S druge strane, prevlačenje čelika CVD postupkom usko je povezano s tehnološkim poteškoćama zbog mikrostrukturnih promjena i deformacija osnovnog materijala te potrebe za naknadnom toplinskom obradom. CVD proces je vrlo prilagodljiv i koristi se za proizvodnju prevlaka, prahova, vlakana i dr. Upotrebom CVD-a moguće je nanošenje većih metalnih ili nemetalnih elemenata, uključujući silicij, kao i kemijskih spojeva kao što su karbidi, nitridi, boridi, oksidi, intermetalni spojevi i mnogi drugi. CVD prevlačenje posebno je prošireno na ona područja primjene gdje su već osnovni najkvalitetniji materijali dostigli svoja granična svojstva, što je slučaj kod alata za obradu odvajanjem česticama od tvrdog metala i alata za oblikovanje hladnim deformiranjem od visokolegiranih alatnih čelika. Slojevi mogu biti debljine od 1-20 µm tipa: TiC, TiN, Ti(C,N), SiC, Al₂O₃ itd. Ti slojevi vrlo su tvrdi (npr: Tic od 3500-5000 HV, TiN od 2000-3000 HV) i otporni na trošenje abrazivskim i adhezijskim mehanizmom trošenja. Postupak se primjenjuje za rezni alat kao i za alate za oblikovanje metala i keramičkih materijala (npr. za pločice od sinteriranog tvrdog metala za alate od alatnih čelika (ledeburitnih za hladni rad i alatnih

čelika za topli rad)). U ovom posljednjem slučaju nakon postupka CVD-a, alat je potrebno neposredno kaliti ili pak naknadno (najčešće u vakumskoj peći, s ohlađivanjem u zaštitnom plinu) kako bi se postigla potrebna tvrdoća podloge i jezgre. [18,21]

Najprikladniji materijali za ovaj način prevlačenja jesu tvrdi metali i cermeti (metalnokeramički kompoziti). Visokolegirani alatni čelici, brzorezni čelici i čelici za hladan rad nisu prikladni za ovaj postupak prevlačenja iz nekoliko razloga [22]:

- nakon CVD-a slijedi hlađenje u peći, a tako postiziva intenzivnost hlađenja nije dovoljna da se visokolegirani čelici, inače kaljivi na zraku, prevedu u optimalnu strukturu kaljenja,
- temperatura prevlačenja nije usklađena s optimalnom temperaturom austenitizacije,
- za kaljive čelike mora se zbog toga nakon prevlačenja provesti toplinska obrada.

Ukupni proces taloženja sastoji se od dva događaja koji vremenski slijede jedan iz drugoga (Slika 12). Pri tome najsporiji od njih određuje brzinu ukupnog procesa taloženja. Kod relativno niskih temperatura reakcija na površini (točka b) određena je brzinom, što ima za posljedicu da sloj raste doduše sporo, ali jednolično na svim plohama osnovnog materijala. Na višim temperaturama difuzija plinova je određena graničnim laminiranim slojem koji postaje faktor koji određuje brzinu. Budući da taj granični sloj kod kompleksno formiranih dijelova na osnovi različitog strujanja i pristupačnosti nije jednolike debljine, dolazi do nejednolikog rasta sloja pri čemu na nepovoljno smještenim mjestima sloj raste polagano i ostaje ukupno tanji, nego na slobodno pristupačnim plohama. Kod još viših temperatura homogena reakcija reaktanata u plinskoj fazi može izazivati znatne učinke, koji dovode do stvaranja prašine što djeluje nepovoljno na rast sloja. Kao optimalnu temperaturu za CVD prevlačenje treba birati područje na kojem je ukupna reakcija još reakcijski kontrolirana, a utjecaj difuzije, tj. rezultirajuće nejednoličnosti debljine slojeva još prihvatljiv [13].



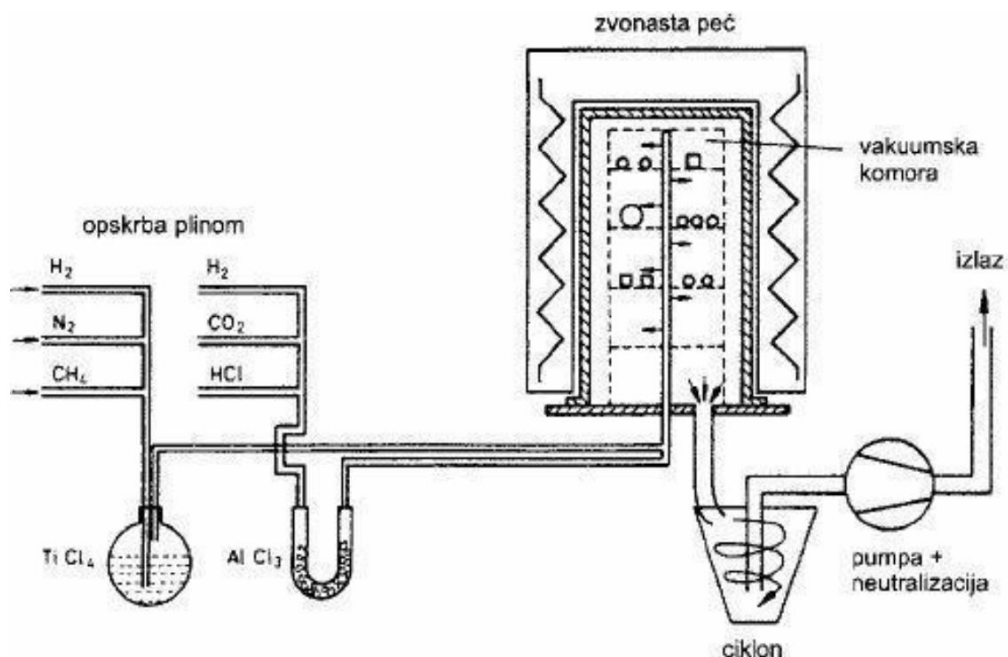
Slika 12. Pojedinačni koraci CVD postupka [22]

Kod CVD postupka jasno su definirani koraci po kojima se odvijaju reakcije što je vidljivo na slici 12, a to su [22]:

- a) i h) transport plinovitih reaktanata, odnosno nusprodukata u plinskoj fazi kroz prisilnu konvekciju,
- b) i g) transport reaktanata, odnosno nusprodukata u laminarnom graničnom sloju uslijed difuzije,
- c) adsorpcija reaktanata na površini osnovnog materijala,
- d) reakcija adsorbiranih reaktanata uz stvaranje tvrdog spoja,
- e) površinska difuzija djelića koji stvaraju tvrdi spoj i ugradnja kristala rastućeg tvrdog sloja,
- f) desorpcija plinskih nusprodukata od strane površine osnovnog materijala

Uređaj za CVD shematski je prikazan na slici 13. Priprema dijelova koje treba prevući sastoji se od temeljitog čišćenja pri čemu se otklanjaju slobodne čestice i ostaci maziva. Nakon stavljanja u komoru iz komore se evakuira kisik i tada se supstrat u reducirajućoj atmosferi zagrijava na optimalnu temperaturu obrade između 900 °C i 1000°C, da bi se depasivirala

površina osnovnog materijala.



Slika 13. Shematski prikaz CVD uređaja

CVD prevlačenje s tvrdim slojevima poboljšava otpornost na adheziju i abraziju, gdje se ostala svojstva kao npr. maksimalni dopušteni površinski pritisak, dinamička izdržljivost i savojna čvrstoća mijenjaju samo malo. CVD prevlake na tvrdim metalima imaju zaostala vlačna naprezanja na sobnoj temperaturi koje se mogu uočiti kao pukotine. Te pukotine ne utječu na adheziju prevlake, ali mogu uzrokovati pucanje uslijed nekontinuirane strojne obrade. Pucanja također mogu biti uzrokovana hrapavošću površine stoga je razvijen jedan relativno novi pristup koji se bavi hrapavošću površine nakon nanošenja prevlake primjenom poliranja [22].

Glavna prednost CVD procesa leži u činjenici da su reaktanti koji se koriste plinovi, čime se preuzimaju mnoge njihove korisne osobine. CVD nudi i mnoge druge prednosti u odnosu na druge procese prevlačenja kao što je sposobnost proizvodnje visoko čistih prevlaka i postizanje visoke gustoće, može se nanositi širok spektar elemenata i kemijskih spojeva, ekonomična proizvodnja budući da se istovremeno može prevlačiti više dijelova. Brzina prevlačenja se može lako podešavati, troškovi procesa za konvencionalnu CVD tehniku su umjereni a viša temperatura procesa osigurava dobro prianjanje podloge i prevlake. Jedna od prednosti je i dobivanje uniformnih slojeva sa dobrom reproduktivnošću i adhezijom pri

umjereno visokim brzinama taloženja, te sposobnost kontrole kristalne strukture, površinske morfologije [19].

CVD proces ima i brojne nedostatke kao što su korištenje toksičnih, korozivnih, zapaljivih i/ili eksplozivnih plinova. Ovi nedostaci se mogu ukloniti korištenjem varijanti CVD-a koje koriste po okolinu manje štetne plinove. Teškoće u nanošenju višekomponentnih materijala s kontroliranom stehiometrijom korištenjem izvora različitih porijekla, jer različiti izvori imaju različite brzine isparavanja. Ovo se može izbjeći korištenjem kemijskih izvora istog porijekla. Upotreba sofisticiranijih reaktora i/ili vakuum sistema kao što je CVD niskog pritiska ili ultra visokog vakuuma, plazmom potpomognuti CVD i foto potpomognuti CVD teže prema povećanju troškova proizvodnje. CVD na visokim temperaturama može imati negativne učinke na karbidnu osnovu, gubitkom ugljika na rubovima supstrata, uslijed čega nastaje krhki sloj, te visoka temperatura nanošenja može uzrokovati krhkost i ostale strukturalne promjene u materijalu podloge [19].

Područje primjene CVD prevlaka je brojno, posebno u područjima kod kojih se traži povećana otpornost trošenju, koroziji, eroziji, otpornost na toplinske „šokove“ itd. Tehnologija CVD danas je na toj razini da se koristi za proizvodnju brojnih naprednih proizvoda uključujući i masivne konstrukcije, kompozite, prevlake i filmove. CVD se koristi za deponiranje tvrdih i zaštitnih prevlaka za povećanu otpornost na trošenje na reznim alatima (TiC, TiN), povećanu otpornost na koroziju i visoku temperaturu, u poluvodičkoj industriji i optoelektroničkoj opremi (solarne ćelije), deponiranje metalnih filmova, ultra fini metalni i keramički prašci, za optička vlakna (za telekomunikaciju), za kompozite, biomedicinu, u nuklearnoj tehnologiji. Izbor i primjena CVD prevlaka velikog su broja i vrlo slične, neke od njih ćemo ukratko opisati, a one su [22,23]:

- visokotemperaturne CVD prevlake tvrdih spojeva na osnovi titana – TiC, TiN, Ti(C, N), jednoslojne i višeslojne,
- visokotemperaturne CVD prevlake od aluminijskoga oksida, višeslojne u kombinaciji s titanovim tvrdim spojevima,
- srednje temperaturne CVD prevlake od titan-karbonitrida

Komercijalne CVD prevlake poznate su nam najprije kao TiC prevlake na tvrdim metalima.

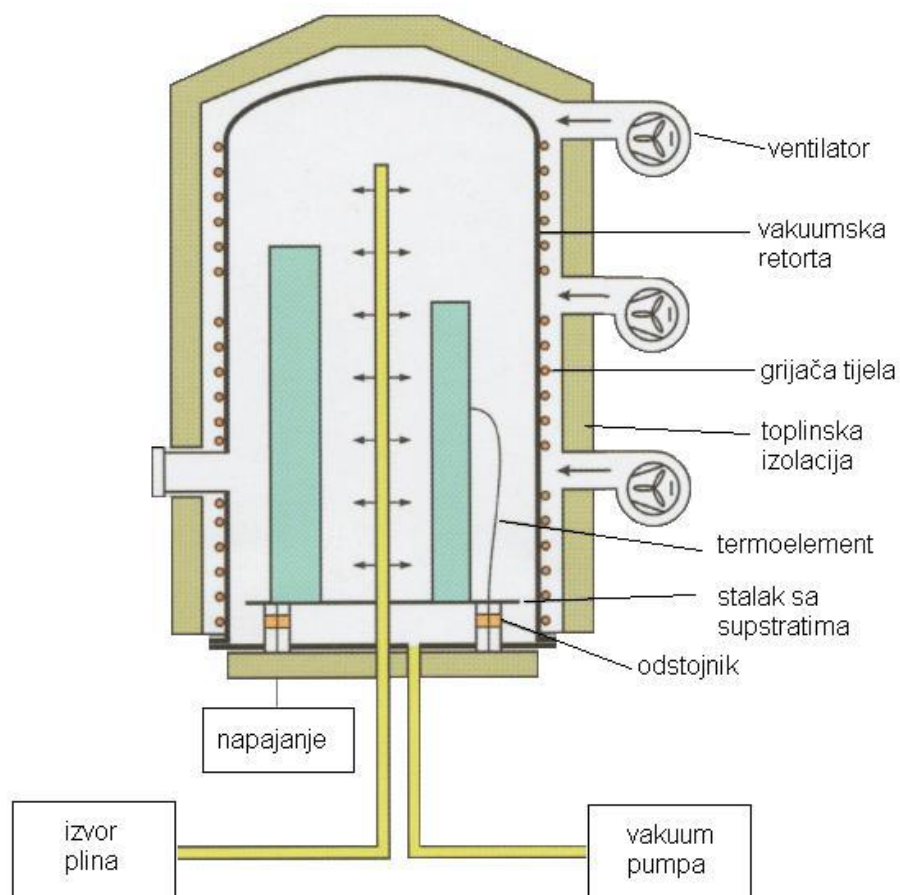
Danas su se sustavi nanošenja prevlaka ustalili na dva ili tri sloja. Tipične visokotemperaturne

prevlake na osnovi titana su TiC, TiN ili TiC-Ti(C, N)-TiN. Kod ovih prevlaka taloženje počinje oko 1000 °C uz lagani podtlak. Kao nosilac titana pojavljuje se kapljeviti titetraklorid koji se u prikladnom obliku općenito, uz prisutnost vodika kao plina nosača, isparuje. Kao nosači metaloida primjenjuju se oba plina, i metan i dušik, koji se pomoću prikladnih uređaja za doziranje dodaju u uređaj. Prijelaz s jednog tipa sloja na sljedeći vrlo se lako realizira promjenom plina i njegovom plinskom strujom. Pojedine prevlake lako se mogu identificirati na osnovi svoje boje, koja je zlatno žuta kad je u pitanju TiN, a kada je srebrnasto metalne boje onda je u pitanju TiC. Ovo su dvije tipične prevlake koje se lako mogu prepoznati po svojoj boji, a kod titan-karbonitrida TiC(N) boja može varirati u ovisnosti o omjeru N prema C. Ovaj tip prevlaka najčešće se upotrebljava za bitno poboljšavanje otpornosti na trošenje, ovisno o radnim opterećenjima, a također se primjenjuje i u dekorativne svrhe. Najveća primjena titanovog karbida je za tvrde prevlake na alatima kod alatnih strojeva kao što su svrdla za bušenje i glodala kojima se vijek trajanja poveća tri ili više puta [24].

3.3. PACVD postupak prevlačenja površine

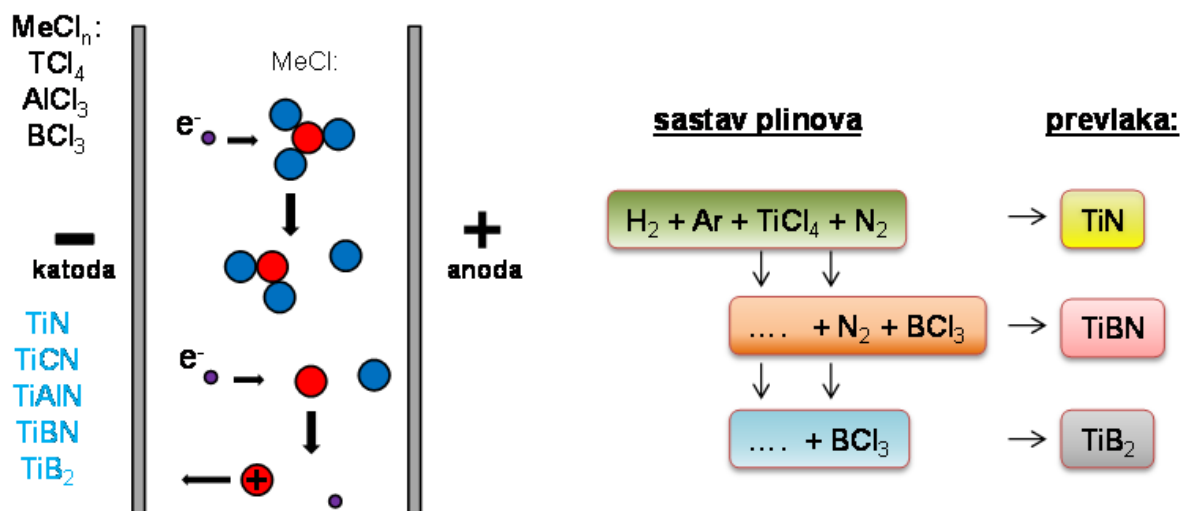
Plazmom potpomognuti CVD (PACVD) postupak prevlačenja koristi energiju elektrona kao metodu aktivacije za odvijanje taloženja na niskim temperaturama i umjerenim brzinama.

Dovođenje električne energije dovoljno visokog napona u plin pri tlaku ispod 1,3 kPa rezultira dijeljenjem plina i na taj način se proizvodi plazma koja se sastoji od elektrona, iona i elektronski pobuđenih vrsta. Plinski reaktanti se ioniziraju i razgrađuju prilikom sudaranja s elektronima i odatle proizvode kemijski aktivne ione i radikale koji se podvrgavaju heterogenoj kemijskoj reakciji (kemijska reakcija između dvaju elemenata različitih agregatnih stanja) na ili neposredno uz zagrijanu površinu supstrata gdje se taloži tanki sloj. Ova tehnika ujedinjuje prednosti CVD i PVD procesa. Kemijska reakcija taloženja odvija se kod temperature od približno 500°C. Relativno niska temperatura prevlačenja štiti supstrat i omogućuje stvaranje kvalitetne prevlake s visokom prionjivošću [25].

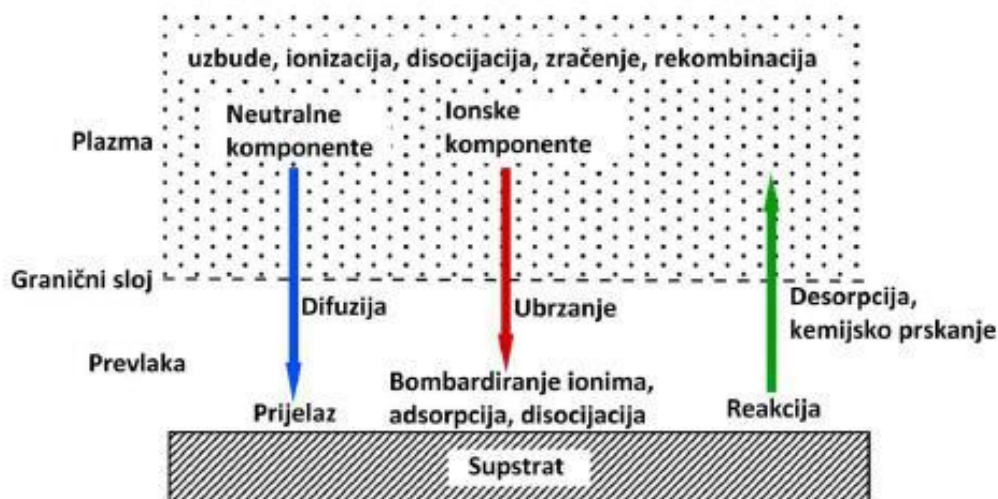


Slika 14. Prikaz PACVD postupka

Kod PACVD postupka plazma se koristi za ionizaciju i disocijaciju plinova kao i za zagrijavanja osnovnog materijala i aktivaciju kemijskih procesa što omogućuje sniženje temperature nanošenja (slika 14). Postoji više načina aktiviranja plazme: pulsiranje istosmjerne struje (DC) ili izmjenične struje (AC), izboji radio frekvencije (RF), primjena mikrovalne (MW) pobude i dr. Pulsirajući DC (eng. direct current) plazma CVD postupak istosmjerni napon dijeli na kontrolirane pulsirajuće intervale i intervale pauze. Pulsirajući intervali stvaraju plazmu koja omogućuje prevlačenje te je podešavanjem trajanja pulsirajućih intervala i intervala pauze moguće koristiti dovoljno visok napon bez pregrijavanja supstrata. Sastavni dijelovi uređaja za PACVD postupak su vakuumska komora s grijačima, vakuumske pumpe, sustava za dobavu plinova (N_2 , Ar, H_2 , CH_4) i prekursora ($TiCl_4$, BCl_3), generator plazme, sustava za neutralizaciju nusprodukata prevlačenja i PLC regulacijski sustav [18].



Slika 15. Djelovanje plazme kod PACVD postupka prevlačenja



Slika 16. Procesni na površini supstrata za vrijeme prevlačenja PACVD postupkom [7]

Parametri PACVD procesa

- temperatura: 300°C; 500 – 600°C,
- tlak: 10⁻³ Pa; 10 – 1000 Pa,
- napajanje generatora plazme: istosmjerna ili izmjenična struja različitih frekvencija,
- debljina sloja prevlake: 1-10 μm,
- vrste nanesenog sloja: TiN, TiC, TiCN, TiAlN, Al₂O₃, DLC (eng. *Diamond Like Carbon*),
- reakcijski plinovi: N₂, H₂, Ar, CH₄, TiCl₄, AlCl₃, CO₂ [25].

Prednosti PACVD postupaka su:

- relativno niska temperatura odvijanja procesa što omogućava taloženje prevlaka na materijale osjetljive na povišene temperature,
- mikrostruktura prevlake i njeno taloženje mogu se zasebno kontrolirati,
- mogućnost nitriranja prije samog postupka čime se osigurava bolja adhezivnost prevlake na osnovni materijal,
- povećana korozijska postojanost zbog čega se materijal može primjenjivati u agresivnim medijima bez straha od brzog oštećenja,
- povećana otpornost na trošenje prevučenih alata što rezultira duljim radnim vijekom i većim brzinama rada,
- taloženjem određenih prevlaka postižu se povoljna toplinska i električna provodljivost zbog čega se postupak sve češće koristi u mikroelektroničkoj industriji.

Nedostaci PACVD postupaka su:

- otežano nanošenje slojeva visoke čistoće,
- zahtjeva korištenje vakuumskog sustava za dobivanje plazme, ali i sofisticiranih reaktora za njeno održavanje,
- korištenje plazme visoke ionske energije (preko 20 eV) može oštetiti krhku podlogu prilikom snažnog bombardiranja ionima,
- pri primjeni istosmjernog izvora struje postoji opasnost od nastanka tlačnih naprezanja u prevlaci,
- svojstva prevlake ovise o mješavini plina u reaktoru [7].

Osnovna razlika PVD postupka prema CVD postupku je da se metali iz čvrstog stanja provode u parnu fazu fizikalnim metodama, a sam se postupak izvodi pri nižim temperaturama kao što je već navedeno. Time se omogućava šira primjena za alatne čelike i nije potrebna naknadna toplinska obrada, a budući da je temperatura obrade niža od temperature već izvedenog popuštanja, obrađivani alat neće doživjeti nikakve dimenzijske promjene (osim porasta dimenzija od nataloženog sloja), niti promjene u tvrdoći osnovnog materijala [21].

Glavna prednost PACVD postupka, u odnosu na druge CVD metode, je relativno niska temperatura odvijanja procesa što omogućava taloženje slojeva (dijamant, kubični bor nitrid,

itd.) na veliki spektar osnovnih materijala (pločice od tvrdog metala, brzorezni čelici), a od ostalih prednosti treba istaknuti fleksibilnost u pogledu mikrostrukture sloja i njegova taloženja koje mogu biti zasebno kontrolirane. PACVD postupak prevlačenja može naći primjenu tamo gdje je tehnologija važnija od troškova proizvodnje, kao i tamo gdje je niska temperatura nanošenja prevlake potrebna za temperaturno osjetljive predmete koji ne mogu biti tretirani konvencionalnim CVD-om. PACVD postupkom nastoji se objediniti prednosti CVD i PVD tehnologije. Poboljšanje postupka CVD u smjeru sniženje radne temperature obrade na 450 do 600°C ostvareno je ionizacijom plinova (N₂, Ar, H₂) u vakuumskoj komori peći i ubrzavanjem kemijskih reakcija upotrebom plazme. Također, PACVD postupak omogućuje obradu velikih i teških alata bez rotacije i nanošenje jednolične prevlake na alate složene geometrije i oblika te prevlačenje provrta. Mogućnost prethodnog plazma nitriranja omogućuje stvaranje potpornog sloja i bolje prionjivosti prevlake u slučajevima niže tvrdoće osnovnog materijala, što je čest slučaj kod alatnih čelika za topli rad. Stoga je navedeni PACVD postupak iznimno pogodan za obradu velikih i kompleksno oblikovanih alata izrađenih i od alatnih čelika za topli rad. Usporedba glavnih obilježja postupaka prevlačenja iz parne faze prikazana je tablicom 7 [18].

Tablica 7. Usporedba postupaka prevlačenja iz parne faze [18]

Karakteristika/proces	PVD	CVD	PACVD
Temperatura procesa (°C)	200-500	800-1000	ne
Kaljenje poslije prevlačenja	ne	potrebno	ne
Potreba za linijom vidljivosti	da	ne	ne
Pomicanje šarže	potrebno	ne	vrlo glatka
Kvaliteta površine obratka	glatka	gruba	ne
Poliranje poslije prevlačenja	ovisno	potrebno	moгуće
Dupleks proces	ne	ne	prosječno
Prionjivost na tvrde metale	vrlo dobra	vrlo dobra	niski
Troškovi održavanja	vrlo visoki	niski	niski
Troškovi procesa	visoki	niski	niski
Troškovi ulaganja	visoki	niski	prosječni

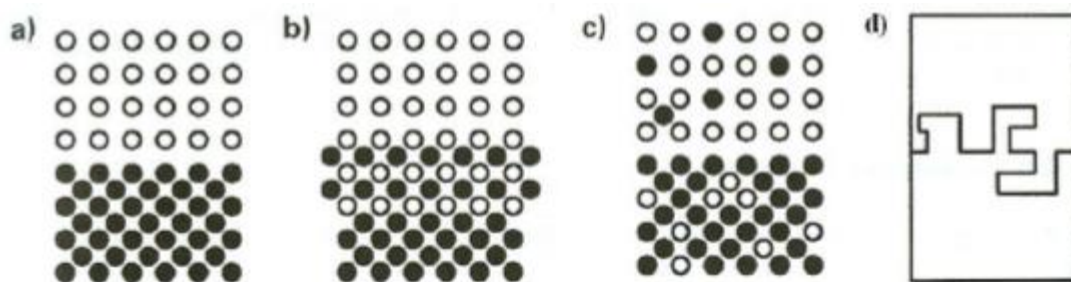
3.4. Postupci ispitivanja prionjivosti prevlake

Adhezivnost ili prionjivost prevlake definira se kao stanje u kojem se dvije površine drže zajedno uslijed kemijskih ili mehaničkih veza. Za razliku od kohezije koja se odnosi na veze unutar jednog materijala, adhezija se odnosi uvijek na veze između dva različita materijala. U sustavu supstrat/prevlaka prionjivost je najvažnije svojstvo jer sva dobra svojstva prevlake

(mekanička, tribološka, kemijska) gube smisao ukoliko je prionjivost prevlake na podlogu loša te ukoliko dolazi do ljuštenja prevlake [26].

Kao jedno od najznačajnijih svojstava rubnih slojeva nameće se svojstvo prionjivosti tankih slojeva, koje je ujedno vrlo teško odrediti. Posljedično se razvio velik broj različitih tehnika i metoda ispitivanja prionjivosti, no svaka od tih tehnika sa sobom nosi svoje prednosti i nedostatke.

Prionjivost kao svojstvo se može definirati koristeći pristup preko mehanike loma, pri čemu je prionjivost energija tj. međuravninska lomna energija sustava prevlake – supstrat, energija potrebna za propagaciju pukotine između dvije ravnine (prevlake i supstrata) po jediničnoj površini. Praktično gledano nije uvijek sasvim jasno da li se radi o međuravninskom lomu ili je stvar kohezivne prirode, što znači da se lom može dogoditi i u supstratu i u prevlaci, a ne na njihovoj granici. Također priroda loma je doduše dobrim dijelom uvjetovana vrstom materijala prevlake i supstrata koji pak uzrokuju određene vrste granica između prevlake i supstrata. Razlikuju se četiri vrste granica koje su prikazane na slici 17.



Slika 17. Vrstе granica između podloge i prevlake [24]

Četiri vrste granica između podloga i prevlake su:

a) Oštra granica je ona gdje između podloge i prevlake postoji jasna granica koja je širine jednog ili dva sloja atoma. Takva granica posljedica je slabih veza između podloge i prevlake. Zbog oštrog prijelaza greške su usmjerene na usko područje granice, gradijenti naprezanja su veliki, pa je uslijed toga i adhezija slaba. Poboljšanje adhezije u ovom slučaju moguće je ostvariti povećanjem hrapavosti podloge.

b) Granica sa nastankom kemijskog spoja je granica koja nastaje kada pri dodiru podloge i prevlake dođe do kemijske reakcije i nastanka kemijskog spoja. Nastanak srednjeg međusloja općenito poboljšava adheziju ako je taj sloj dovoljno tanak. Često nastanak srednjeg sloja prati promjene volumena što dovodi do povećanja unutarnjih naprezanja i smanjenja adhezije.

c) Granica sa difuzijskim procesom nastaje ukoliko su materijal podloge i prevlake međusobno topivi. Prijelaz iz podloge u prevlaku je postupan i adhezija takvog sustava je dobra.

d) Mehanički spoj nastaje kada je površina podloge hrapava tako da se prevlaka ispreplete preko površinskih nepravilnosti, koje u tom slučaju djeluju kao sidra. U ovom slučaju adhezija nije toliko ovisna o kemijskoj kompatibilnosti materijala koliko o topografiji površine. Takav spoj je solidan s aspekta adhezije.

Loša adhezivnost prevlake manifestira se stvaranjem pukotina i mjehurića koji uslijed opterećenja propagiraju što u konačnici rezultira ljuštenjem (delaminacijom) prevlake te je jedan od najčešćih uzroka narušavanju integriteta prevlake i uzrok njezinom prekomjernom trošenju. Ljuštenje prevlake nikada nije potpuno i ne pojavljuje se naglo već nastaje kao rezultat postupnog pucanja vezivnih sila između prevlake i podloge. Alat s prevlakom loše prionjivosti može imati lošija svojstva i niži vijeka trajanja od alata bez prevlake. Ljuštenje prevlake najprije će se pojaviti na mjestima gdje su zaostala naprezanja najveća kao što su provrti, rubovi ili kutovi. Iako je od kritične važnosti adhezivnost prevlake jedno je od najmanje shvaćenih svojstava zbog svoje kompleksnosti koje uključuje velik broj različitih čimbenika i njihovu međusobnu interakciju (elektrostatske sile, difuzija, kemijsko i mehaničko vezivanje, itd.) [18]. Na prionjivost, a time i na svojstva prevlake prvenstveno utječe osnovni materijal. Za dobru prionjivost prevlake nužna je kvalitetna predobrada površine, njena čistoća i u mnogim slučajevima potporni međusloj (npr. nitrirani sloj). Stoga je priprema površine osnovnog materijala bitna za adhezivnost i topografiju prevlake. Pored mehaničkog i kemijskog čišćenja površine, prije nanošenja same prevlake uobičajeno se provodi ionsko čišćenje površine otprašivanjem (eng. *sputtering*) [18].

Iako mehaničko i ionsko čišćenje površine otprašivanjem mogu uzrokovati neravnine na površini koje mogu poboljšati adheziju prevlake zbog stvaranje mehaničkih veza sa podlogom, različite nepravilnosti i nečistoće mogu uzrokovati lokalni porast naprezanja [22]. Previsoka zaostala tlačna naprezanja u prevlaci loše utječu na njezinu adhezivnost, a ostali čimbenici koji imaju utjecaj na adhezivnosti prevlake su razlike u kristalnoj strukturi i koeficijentu toplinskog rastezanja prevlake i podloge [27].

Svojstva prevlake određena su kako sastavom i strukturom prevlake tako i kemijskim

sastavom, mikrostrukturom i svojstvima podloge. Stoga je prije prevlačenja nužno prilagoditi tehnologiju osnovne toplinske obrade podloge i naknadnog modificiranja i/ili prevlačenja površinskog sloja. Kako bi se optimirala adhezivnost prevlake, a samim time i njezina svojstva može se pristupiti sljedećim mjerama [27]:

- priprema površine prije nanošenja prevlake – mehaničko i kemijsko čišćenje površine uz adekvatnu hrapavost
- predobrada prije nanošenja prevlake- nanošenje međusloja (vezivnog sloja) između podloge i prevlake ili promjena kemijskog sastava i strukture površinskog sloja podloge bez promjene u jezgri osnovnog materijala
- primjena višeslojnih prevlaka – smanjenje gradijenta naprezanja na sučelju podloge i prevlake.

3.4.1. Rockwell adhezijski test prema VDI 3198

Uobičajena metoda mjerenja tvrdoće prema Rockwell-u (HRC) koristi se za jednostavnu procjenu prionjivosti prevlaka zbog svoje brzine i jednostavnosti mjerenja. Ova gruba razorna metoda ispitivanja temelji se na utiskivanju indentora koji služi za mjerenje tvrdoće materijala po HRC metodi, pri čemu se na rubu otiska uslijed djelovanja indentora razvijaju velika vlačna naprezanja, što posljedično uslijed relativno slabe prionjivosti može izazvati pucanje i delaminaciju prevlake. Prionjivost prevlake se određuje po udjelu i kvaliteti pogrešaka koje su se pojavile tijekom utiskivanja indentora. Sukladno normi VDI 3198, pa poslije i CEN/TS 1071-8, 2004. pri korištenju ove metode posebno su specificirani razredi ispitnog opterećenja koje ovisi o materijalu metalne podloge tj. supstrata. Najčešće ispitivani materijali metalne podloge su uglavnom oni koji imaju tvrdoću preko 54 HRC-a, pri čemu se koristi opterećenje od 1471 N (150 kg, tj. Rockwell C), uz uvjet da je debljina prevlake do 5 mikrometara. Analiza utiskivanja se provodi na način da se za ocjenjivanje kvalitete otiska koriste razredi za ocjenjivanje prionjivosti prikazani na slici 18. Prihvatljivi razredi prionjivosti su od 1-4, što je uzrokovano time da u ta 4 razreda nema bojazni od ljuštenja prevlake uslijed delaminacije [36].

Prionjivost prevlake podijeljena je u šest razreda prema teksturi oštećenja oko ruba otiska [28]:

HF1 – mali broj pukotina

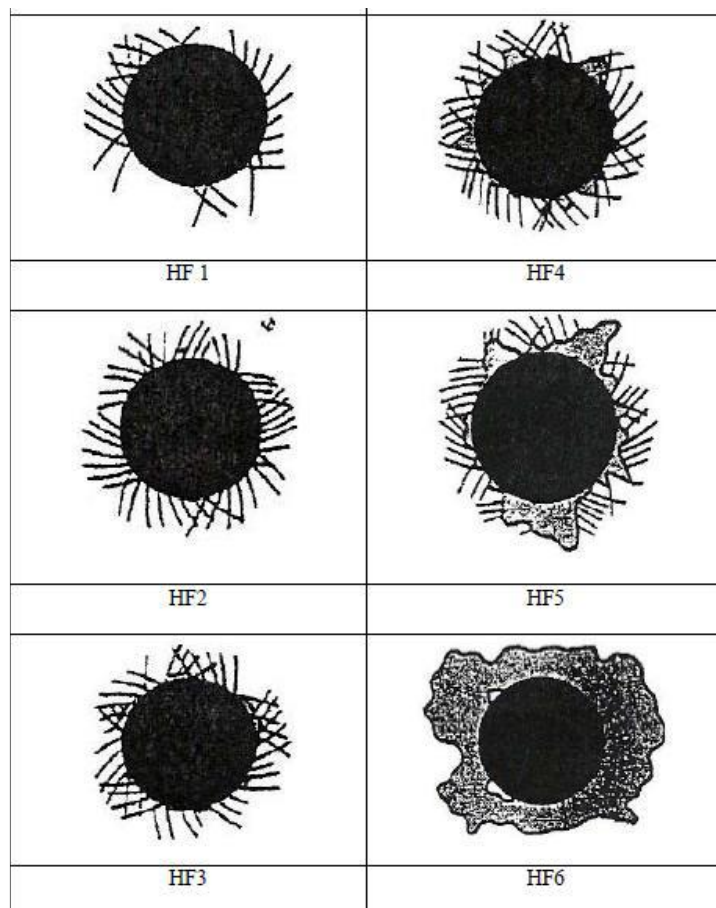
HF2 – veći broj pukotina, bez delaminacije (ljuštenja)

HF3 – pukotine uz slabu delaminaciju

HF4 – pukotine uz djelomičnu delaminaciju

HF5 – pukotine uz prevladavajuću delaminaciju

HF6 – potpuna delaminacija prevlake.



Slika 18. Razredi za ocjenjivanje prionjivosti po VDI 3198

3.4.2. Ispitivanje adhezivnosti prevlake Schratch testom

Scratch test jedan je od najčešće korištenih, najbržih i najučinkovitijih metoda za prikupljanje kritičnih opterećenja koji su povezani sa adhezivnim svojstvima prevlaka.

1. Test tvrdoće

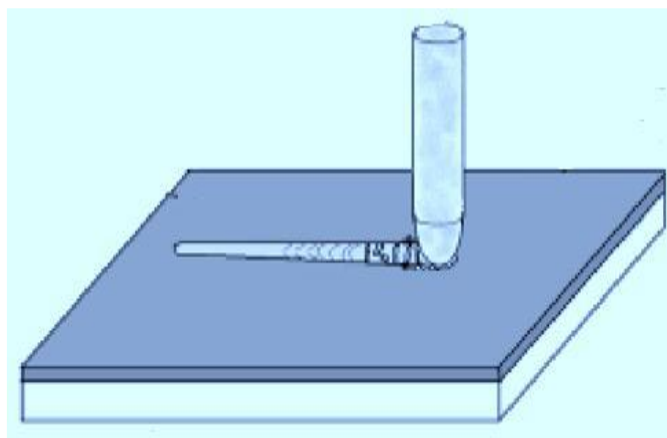
Grebanje se vrši sa konstantnim normalnim opterećenjem na uzorku i na referentnom uzorku koristeći iglu za grebanje. Tako nastali zarezi sa podacima o tvrdoći uzorka se prikupljaju i koriste za daljnje analize tvrdoće uzorka.

$$H_s = H_{ref} \left(\frac{L_s}{L_{ref}} \right) \left(\frac{W_{ref}}{W_f} \right)^2$$

Oznake "s" i "ref" odnose se na ispitni uzorak i referentni uzorak, a izrazi H, L, i W označavaju tvrdoću, normalno opterećenje i širinu zareza. Test se koristi za testiranje prevlaka materijala [29].

2. Test adhezivnosti

Test se provodi primjenom konstantnog ili povećavajućeg opterećenja.



Slika 19. Prikaz scratch testa [29]

Igla za ispitivanje se pomiče po površini uzorka uz linearno povećanje naprezanja dok ne dostigne kritičnu točku naprezanja. Bilježe se normalna i tangencijalna sila. Rezultati testa se prate optičkim mikroskopom. Tokom testa bilježe se i akustične emisije. Lc je u funkciji adhezivnosti prevlake, radijus vrha igle, stupanj povećanja naprezanja, tribološka svojstva površine i prevlake, debljina prevlake, unutarnja naprezanja prevlake te trenje između igle i prevlake. Provodi se više testova sa konstantnim opterećenjem igle na prevlaci kako bi se dobilo opterećenje pod kojim prevlaka popušta prodiranju igle. Svaki zarez se bilježi elektronskim mikroskopom. Opterećenje pod kojim prevlaka popušta prodiranju igle zove se kritično opterećenje. Testovi sa konstantnim opterećenjem zahtijevaju više vremena ali su statistički točniji. Test sa povećanjem naprezanja brži je i koristi se za osiguravanje kvalitete prevlake. Ovaj test se koristi i kod istraživanja i razvoja procesa prevlačenja [29].

Tokom izvođenja ovog testa mogu se desiti i greške:

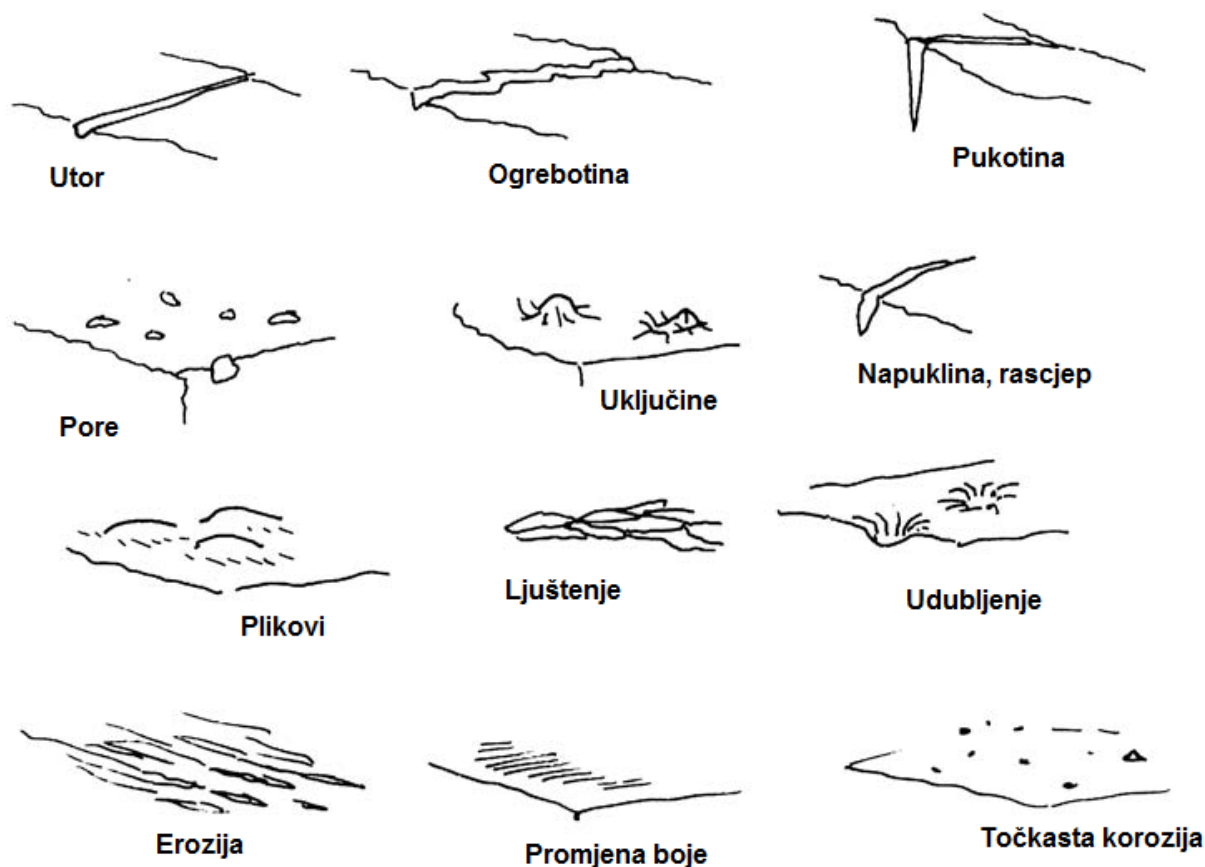
Kohezivne greške - nastaju zbog vlačnih naprezanja iza igle

Adhezivne greške - nastaju zbog tlačnih naprezanja te se prevlaka odvaja od površine pucanjem ili potpunim odvajanjem.

4. HRAPAVOST POVRŠINE

Hrapavost tehničkih površina pa tako i supstrata i prevlaka ima velik utjecaj na kvalitetu promatranog dijela kao i njegove trajnosti jer površine su tijekom svojeg životnog ciklusa izložene različitim vrstama opterećenja. No jedna od najznačajnijih opterećenja su mehanička i kemijska opterećenja, koja za posljedicu imaju trošenje elemenata u dodiru i korozijsko djelovanje. Hrapavost površine predstavlja bitan utjecajni parametar na ispitivanja tvrdoće, jer kao što je prije naveedno svojstva površine su indirektno povezana sa mehaničim svojstvima. Često puta se smatra da je "dobra" površina nužno glatka, i što je glađa to je bolja. To ne samo da je neistinito, u mnogim slučajevima može biti porazno. Termin 'tekstura površine' se odnosi na fine nepravilnosti - brjegove i dolove, dobivene na površini putem postupka oblikovanja. Prema dogovoru, tekstura se sastoji od dvije komponente: hrapavosti i valovitosti. Radi se o odstupanjima koja su kraćih valnih duljina od odstupanja od oblika. 'Topografija površine' uključuje komponente tekture i ostale nepravilnosti - odstupanje od oblika. Tekstura površine utječe na performanse, kvalitetu i vijek trajanja proizvoda [27,30].

Hrapavost uključuje kratkovalne nepravilnosti površine. Općenito je posljedica proizvodnog procesa. Prouzrokovana je metodom obrade, odnosno, rezultat je postupka obrade, a ne stroja. Površinske greške su nenamjerni i neželjeni problemi s površinom. Obično se termin greška odnosi na pojedinačna i neuobičajena svojstva, kao što su ogrebotine i udubljenja.



Slika 20. Neki primjeri površinskih grešaka [31]

Površinska hrapavost se definira kao sveukupnost mikrogeometrijskih nepravilnosti na površini predmeta, a uzrokovana je postupkom obrade ili nekim drugim utjecajima (mikrostruktura materijala, greške u vođenju alatnog stroja, deformacije uslijed cikličkog naprezanja). Hrapavost površine, često samo hrapavost, mjera je za teksturu površine. Kvantificira se vertikalnim odstupanjima stvarne površine od njenog idealnog oblika. Ako su ta odstupanja velika - površina je gruba, a ako su mala - površina je glatka. Hrapavost igra veliku ulogu u određivanju komunikacije izratka s okolinom. Hrapave se površine obično troše brže i imaju veće koeficijente trenja od glatkih površina. Na primjer, ako će površina biti korištena za kočenje, tada je potrebno imati trenje i glatka površina bi bila neupotrebljiva. Alternativno, ako će se površina koristiti za ležajeve, trenje je nepoželjno [27, 30].

Velika hrapavost tehničkih površina obično je nepoželjna i teško ju je i skupo kontrolirati u proizvodnji. Smanjenje hrapavosti površine obično će eksponencijalno povećati troškove proizvodnje.

Općenito, hrapavost obrađene površine posljedica je mikrostrukture materijala, djelovanja reznog alata, nestabilnosti reznog alata na materijalu, grešaka u vođenju alatnog stroja te deformacija uslijed cikličkog naprezanja [23]. Treba napomenuti da su se u eksperimentalnom dijelu koristili sinterirani uzorci.

Veličina hrapavosti može utjecati na:

- smanjenje dinamičke izdržljivosti, odnosno smanjenje čvrstoće oblika
- pojačano trenje i trošenje opterećenih površina
- smanjenje prijeklopa kod steznih spojeva, a time i smanjenje nosivosti steznog spoja
- ubrzavanje korozije

4.1. Parametri hrapavosti

Parametri hrapavosti profila površine (2D) se mogu izračunati iz bilo kojeg profila. Postoje tri prefiksa parametara (prvo slovo simbola), koji označavaju vrstu profila:

R – hrapavost

W – valovitost

P – primarni profil.

Tako je primjerice, Ra izračunat iz hrapavosti profila, Wa iz valovitosti, a Pa iz primarnog profila. Postoji mnogo različitih parametara u upotrebi, ali Ra je daleko najčešći. Zatim, tu su Rz , Rq , Rc ... Budući da reduciraju sve informacije profila u jedan jedini broj, velika pažnja mora se posvetiti njihovoj primjeni i tumačenju [31].

Tako se parametri hrapavosti profila površine (2D sustav) dijele na [31, 32]:

- amplitudne parametre - opisuju varijacije po visini profila
- uzdužne parametre - opisuju varijacije uzduž profila
- hibridne parametre - opisuju varijacije iz kombinacije uzdužnih i amplitudnih karakteristika profila
- krivuljne i srodne - opisuju varijacije na krivuljama dobivenih iz uzdužnih i amplitudnih karakteristika profila

Mjerenje prostorne teksture površine daje trodimenzionalni prikaz površine. Visina podataka predstavlja se kao funkcija visine u ravnini, $z = f(x, y)$. Dakle, trodimenzionalna površina ima svojstvo visine i duljine u dvije dimenzije.

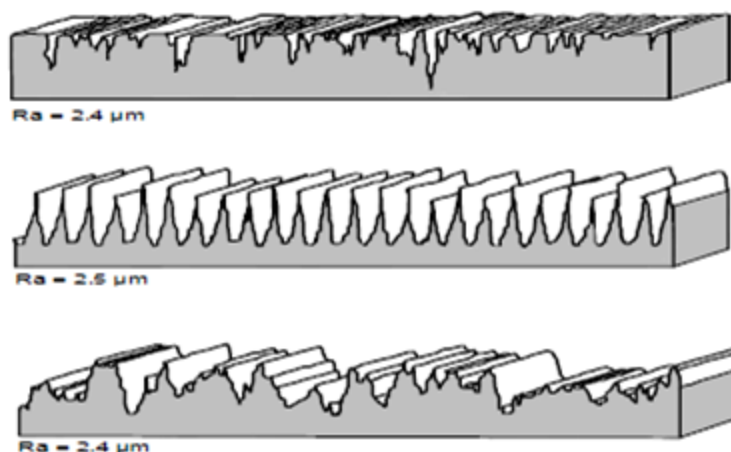
Područje uzorkovanja odnosi se na veličinu xy ravnine u kojoj se mjerenje izvodi.

U načelu, najmanje dva presjeka pod pravim kutom su potrebna za uspostavu topografije površine. Do sad se u praksi pokazalo najboljim korištenje pet presjeka u proizvoljnim smjerovima [23].

Prostorni parametri hrapavosti (3D sustav) se dijele na [31,32]:

- amplitudne parametre - opisuju varijacije po visini površine
- prostorne parametre - opisuju varijacije uzduž površine
- hibridne parametre - opisuju varijacije iz kombinacije uzdužnih i amplitudnih karakteristika površine
- funkcionalne parametre - opisuju funkcionalna svojstva površine (karakteriziraju svojstva trošenja i podmazivanja); izračunavaju se iz krivulje udjela materijala (Abbott – Firestone krivulja)
- parametre značajki - izračunavaju se iz identificiranih značajki na površini, nakon segmentacije (odvajanja) površine u motive

Najčešći parametar koji se koristi za karakterizaciju 2D površine jest Ra . Slika 21. prikazuje profile triju površina, od kojih sve imaju približno istu vrijednost parametra Ra . Jasno se vidi da su površine vrlo različitih značajki, a time i vrlo različitih funkcionalnih svojstava. Međutim, parametri profila površine imaju veću međusobnu povezanost i obično su zbog toga više u upotrebi [23].



Slika 21. Profili površina sa približno istim Ra [14]

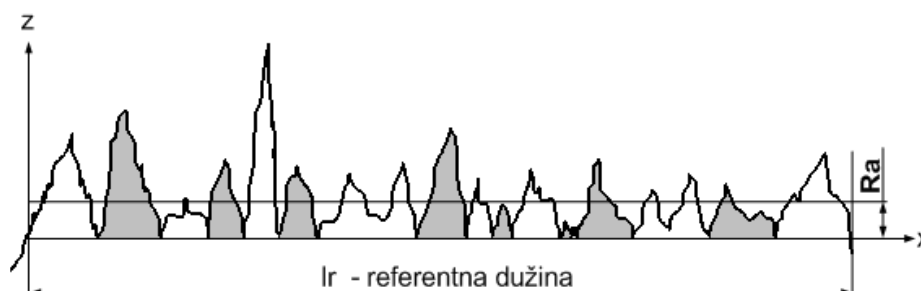
Značajke parametara temelje se na tri koncepta:

- element profila - dio profila od točke presjeka srednje linije do sljedeće točke presjeka srednje linije u istom smjeru (vrh profila + susjedni dol profila),

- vrh (brijeg) profila '*peak*' - dio elementa iznad srednje linije, tj. profil od trenutka kad se pređe srednja linija u pozitivnom smjeru pa sve dok se ponovno ne pređe u negativnom smjeru (izvana usmjereno - od materijala do okolne sredine),
- dno (dol) profila '*valley*' - poput vrha profila samo u obrnutom smjeru (iznutra usmjereno - od okolne sredine prema materijalu).

R_a predstavlja aritmetičku sredinu apsolutnih odstupanja profila hrapavosti od srednje linije. Dostupan i kod manje sofisticiranih instrumenata. R_a parametar je naveden kao nadzorni parametar, ako se R_a vrijednost mijenja, tada se proces njegove kontrole mijenja: tip alata, brzina, posmak, sredstva za hlađenje (podmazivanje). Parametar je koristan za procese koji su pod kontrolom i koji su uvijek isti te za slučajni tip površine (pr. površine dobivene brušenjem). R_a ne daje nikakve informacije o obliku nepravilnosti na površini. Moguće je dobiti slične R_a vrijednosti za vrlo različite profile. Iz tog razloga je korisno navesti proces kojim je površina obrađivana [23].

$$R_a = \frac{1}{l_r} \oint_0^{l_r} |Z(x)| dx$$

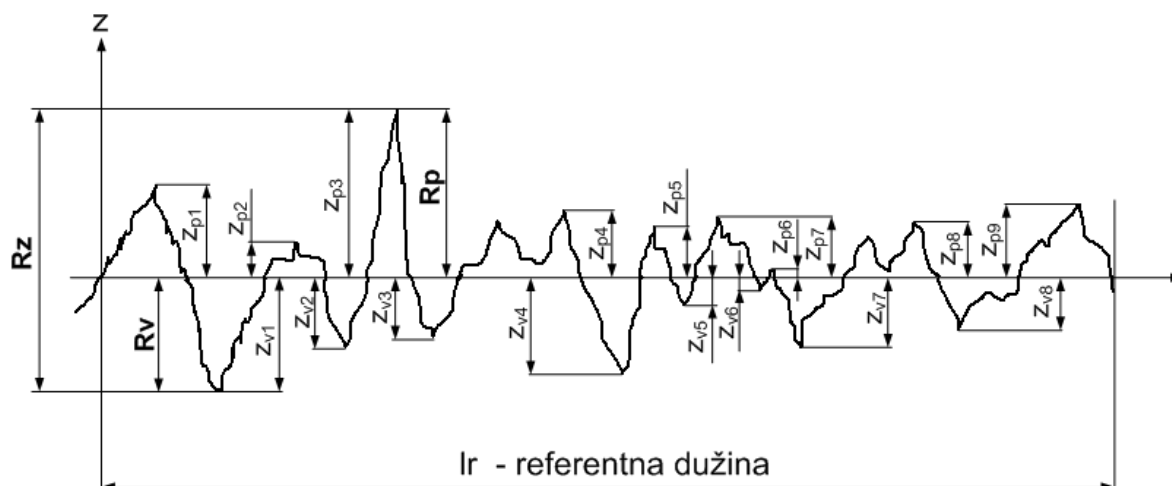


Slika 22. Srednje aritmetičko odstupanje R_a [23]

R_p - najveća visina vrha profila na referentnoj dužini.

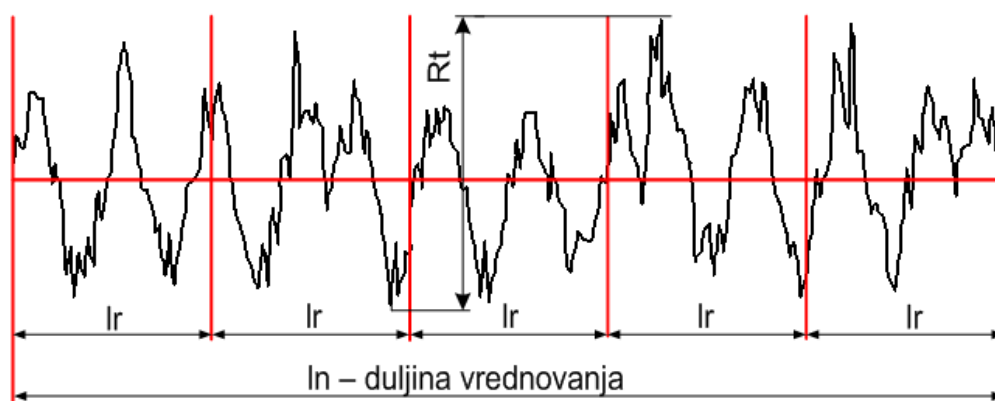
R_v - najveća dubina dola profila na referentnoj dužini.

$R_z = R_p + R_v$ je najveća visina profila unutar referentne dužine.



Slika 23. Vrijednosti R_p , R_v , R_z na profilu hrapavosti [23]

R_t - ukupna visina profila (suma visine najvećeg vrha profila i dubine najnižeg dola profila unutar duljine ocjenjivanja). Teško je jednim amplitudnim parametrom, kao što je R_a , prikazati površinu dosljedno i učinkovito. Zbog toga se za stratificirane površine karakterizacije provodi na osnovu krivulja udjela materijala. Dva važna aspekta profila razmatraju se odvojeno: gornja površina koju obično dobijemo brušenjem i duboki dolovi koji ostanu netaknuti obradom. Gornja površina određuje period uhodavanja, tijelo definira karakteristike trošenja, a dolovi karakteristike podmazivanja.

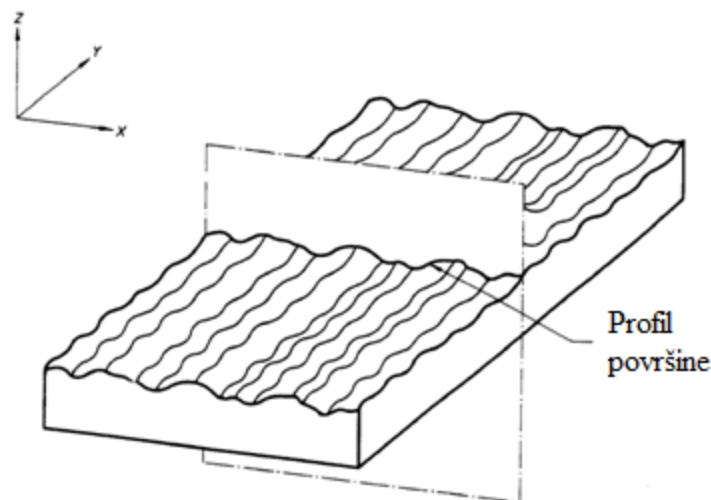


Slika 24. Ukupna visina profila R_t [23]

4.2. Postupci mjerenja hrapavosti

Kao sva ostala mjerenja, i mjerenje hrapavosti površine može se ograničiti na 2D sustav (dvodimenzionalni prikaz površine – profil površine) ili 3D sustav (trodimenzionalni prikaz površine – prostorna tekstura površine). Profil površine (*surface profile*) rezultat je presjeka

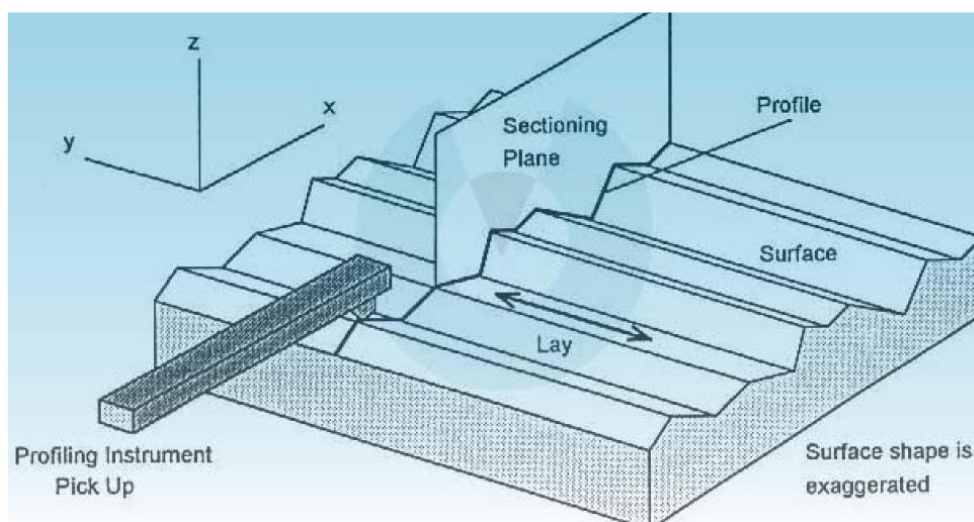
realne površine i ravnine (Slika 25). 2D parametri imaju veću međusobnu povezanost i obično su zbog toga više u upotrebi. Hrapavost površine mjeri se na različitim dužinama profila [31].



Slika 25. Profil površine s prikazom koordinatnog sustava [31]

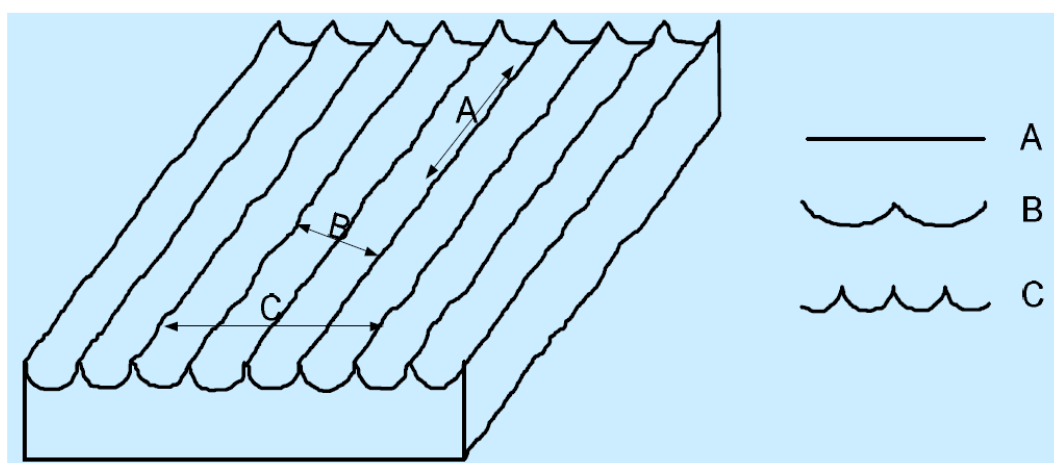
Realna površina definirana je kao površina koja ograničava tijelo i odvaja ga od okolnog medija. Profil površine (*surface profile*) rezultat je presjeka realne površine i ravnine. Uobičajeno je odabrati ravninu s normalom koja leži paralelno sa stvarnom površinom i u prikladnom smjeru [23].

Mjerenje profila površine je mjerenje linije površine koja se može opisati matematički kao funkcija visine s bočnim pomakom, $z = f(x)$. Ili jednostavno rečeno, mjerenje okomito na smjer tragova (*lay*), tj. pod kutem od 90°, (Slika 26.) [23].



Slika 26. Mjerenje profila površine [23]

Riječ "trag" se koristi za opisivanje smjera dominantnog površinskog uzorka. U praksi se nastoji mjeriti okomito na trag, a ne uz njega, iako postoje iznimke od tog pravila, osobito kod problema trenja ili brtvljenja. U slučajevima u kojima nije moguće formirati mišljenje o smjeru traga, provode se mjerenja u više pravaca i prihvaća maksimalna vrijednost kao parametar hrapavosti. Slika 27. prikazuje kako učinak traga na mjeru teksture površine ovisi o smjeru u kojem provodimo mjerenje [23].



Slika 27. Optimalni izbor referentnog profila (učinak mjerenja u različitim smjerovima)[23]

Metoda u kojoj se vrijednost mjerene veličine određuje izravno, bez mjerenja drugih veličina funkcijski povezanih s mjernom veličinom naziva se izravna ili direktna mjerna metoda.

Metoda u kojoj se mjerena veličina uspoređuje s istovrsnom veličinom poznate vrijednosti, malo različitom od mjerene veličine, a mjeri se razlika tih dviju vrijednosti naziva se diferencijska ili usporedbena metoda.

Metoda u kojoj se vrijednost mjerene veličine određuje mjerenjem drugih veličina što su s njom funkcijski povezane naziva se posredna mjerna metoda [27].

5. EKSPERIMENTALNI DIO RADA

Izrada ispitnih uzoraka je odrađena u tvrtki ALFA TIM, dok su toplinska obrada i prevlačenje PACVD postupkom provedeni na FSB-u u Laboratoriju za toplinsku obradu. Za ispitivanje mjerenja tvrdoće i hrapavosti pripremljena su 3 uzorka sa oznakama prikazanim u tablici 8.

Osnovni materijal ispitnih uzoraka je tvrdi metal kemijskog sastava prikazanom u tablici 9., dobivenog od tvrtke ALFA TIM. Osnovni materijal ispitnih uzoraka spada u grupu tvrdih metala koju karakterizira grupa prahova WC DN 2-5.

PACVD prevlačenje je izvršeno pomoću plazme aktivirane pulsirajućom istosmjernom strujom u Rübigh GmbH type PC 70/90 industrijskoj vakuumskoj peći.

Cilj eksperimentalnih ispitivanja u radu je istraživanje utjecajnih veličina na mehanička svojstva TiN i TiN-TiCN prevlaka primijenjenih na tvrdi metal sa naglaskom na tvrdoću i hrapavost prevlake.

Za pripremu površine potrebno je najprije vizualno ocijeniti stanje površine ispitnog uzorka, a zatim je adekvatno pripremiti prije nanošenja prevlake. Dakle, prije nanošenja površina mora biti čista i suha. Priprema podloge obuhvaća čišćenje i kondicioniranje jer površina koja se štiti mora biti čista i točno definirane hrapavosti, kako bi se uspostavila dobra prionjivost prevlake. Zbog toga je na početku potrebno provesti vizualno ocjenjivanje stanja površine. Čišćenjem se s podloge uklanjaju onečišćenja kao što su masnoće, korozijski produkti, oštećeni premazi, prašina, čađa, pepeo itd. Kondicioniranjem se postiže tražena hrapavost, tj. glatkoća površine. Cijeli sustav pripreme površine osmišljen je u skladu s najstrožim ekološkim zahtjevima. Za dobro provođenje predobrade površine potrebno je više operacija, a obično su to operacije odmašćivanja te mehaničke i kemijske pripreme podloge [23].

Odmašćivanjem se odstranjuju mineralne i biološke masne tvari, tj. teški ugljikovodici iz nafte, odnosno trigliceridi masnih kiselina biljaka, životinja ili ljudi. Te tvari potječu od sredstava za podmazivanje i hlađenje pri mehaničkom oblikovanju predmeta, od masnih premaza za privremenu zaštitu (za konzerviranje) ili od ljudskog faktora.

Za pripremu čeličnih površina nakon odmašćivanja, a prije nanošenja prevlaka, primjenjuju se različite metode:

- mehaničko čišćenje (strojna i ručna obrada)
- kemijsko čišćenje

- termičko čišćenje

Mehaničkom pripremom površine uklanjaju se korozijski produkti i druga nemasna onečišćenja, a postiže se i određeni oblik te stupanj hrapavosti površine. Čišćenje čeličnih površina mlazom abraziva je najdjelotvornija metoda, nakon koje se dobiva optimalno pripremljena površina za nanošenje zaštitnih prevlaka.

Kemijsko čišćenje i uklanjanje hrđe s metalne površine provodi se uranjanjem predmeta u razrijeđenu sulfatnu ili kloridnu kiselinu uz dodatak inhibitora radi sprječavanja nagrizanja slobodne metalne površine.

Termičko čišćenje provodi se oksiacetilenskim plamenom, pri čemu, zbog različitog toplinskog koeficijenta rastezanja metala i oksida slabi njihova međusobna veza pa se nastali korozijski produkti mogu lako ukloniti naknadnim mehaničkim čišćenjem. Ova se metoda često koristi za uklanjanje starih zaštitnih prevlaka [23].

Ispitivanja su provedena na tri uzorka koji su izrađeni u obliku diska promjera 25 mm i debljine 8 mm. Sva ispitivanja su provedena u mjeriteljskim uvjetima.

Tablica 8. Oznake uzoraka

Oznaka uzorka	Udio % Co	Prevlaka
Uzorak 1	9	TiN
Uzorak 2	9	TiN
Uzorak 3	9	TiN-TiCN

Tablica 9. Kemijski sastav polaznog praha

Element	Jedinica	Vrijednost	Gornja vrijednost	Donja vrijednost
VC	%	0,26	-	-
Cr3C2	%	0,45	-	-
Cukupni	%	6,2	-	-
Cslobodni	%	0,08	-	0,25
Ckombinirani	%	6,12	6,00	-
O	%	0,27	-	0,35
Al	ppm	4	-	20
Ca	ppm	4	-	25
Co	ppm	< 3	-	100
Fe	ppm	61	-	150
Na	ppm	10	-	20
Ni	ppm	10	-	70
Si	ppm	12	-	40
S	ppm	11	-	30

Karakteristike uzoraka napravljene od tvrdih metala prikazane su tablicom 10.

Tablica 10. Parametri izrade uzoraka

Oznaka uzorka	Oznaka praha karbida	Inhibitor rasta zrna	Veličina čestica praha, (nm)	Sadržaj Co, (%)	Tlak kompaktiranja, (Mpa)
Uzorak 1	WC DN 2 - 5	VC, Cr3C2	150	9	300
Uzorak 2	WC DN 2 - 5	VC, Cr3C3	150	9	300

Nakon čišćenja gotovih uzoraka uslijedila je priprema za prevlačenje pomoću PACVD tehnologije u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

5.1 Ispitivanje ultra mikro tvrdoće

Za ispitivanje ultra mikro tvrdoće korišten je uređaj Shimadzu DUH 211 S, smješten u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Ispitivanja su provedena u skladu sa normom EN ISO 14577-1. Karakteristike uređaja dane su u tablici 11.

Tablica 11. Karakteristike uređaja Shimadzu DUH 211S

Jedinica za opterećivanje	
Način opterećivanja	Elektromagnetska zavojnica
Opseg sile ispitivanja	0,1-1961 mN
Točnost sile ispitivanja	Za veće vrijednosti +/- 19,6 μ m ili 1% sile ispitivanja
Minimalna jedinica mjerenja	0,196 μ N (pri ispitnoj sili od 1,96 μ N ili manjoj)
Mjerenje pomaka	
Metoda mjerenja	Diferencijalna transformacija
Opseg mjerenja	0-10 μ m
Skala pomaka	0-20 μ m
Minimalna jedinica mjerenja	0,0001 μ m
Karakteristike identora	
Tip identora	Trostrana piramida sa kutem od 115° (Berkovich)
Radius zaobljenosti identora	0,1 μ m ili manje
Masa	2,1 +/- 0,02 g
Optička pomagala	
Mikroskop ukupnog povećanja	x 500
Povećanja objektiva	x 50
Povećanja okulara	x 10
Izvor osvjetljenja	Vertikalna iluminacija
efektivni opseg mjerenja	200 μ m (sa povećanjem x 50)
Minimalna jedinica mjerenja	0,01 μ m/pulsu (sa povećanjem x 50)

Kod navedenog uređaja moguće je primijeniti 4 opsega opterećivanja, koje će softver apriori podesiti prema sili ispitivanja, a odnos tih opterećenja je prikazan tablicom 12.

Tablica 12. Opseg opterećivanja

Maksimalni iznos sile	Opseg sile	0,1 % opsega sile
0,1 ~ 1,9 mN	1,9 mN	0,002 mN
2,0 ~ 19,6 mN	19,6 mN	0,02 mN
19,7 ~ 196,1 mN	196,1 mN	0,196 mN
196,2 ~ 1961 mN	1961 mN	1,96 mN

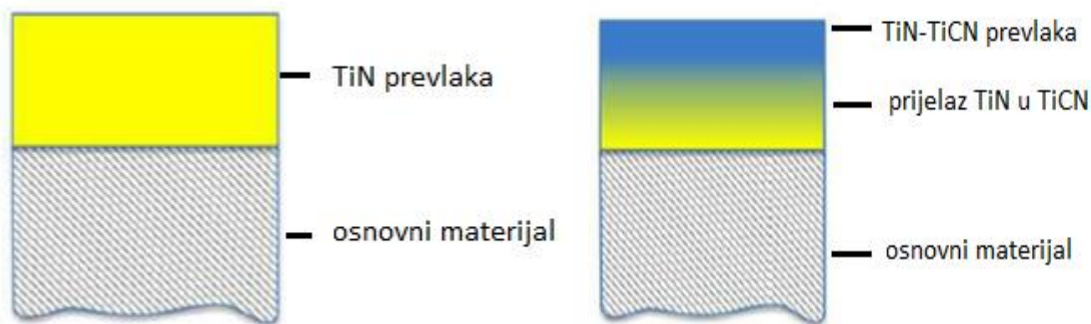
Za ispitivanje tvrdoće i ostvarivanje karakteristične krivulje korištena je opcija „opterećivanje – rasterećivanje“ pri čemu se kontinuirano prati sila do zadane vrijednosti koja ovisi o materijalu koji se ispituje, te dubina utiskivanja paralelno sa silom. Također prije početka samoga ispitivanja za svaki materijal potrebno je pokrenuti prozor kojim se podešavaju postavke ispitivanja. Posebno bitno prije učvršćenja uzoraka potrebno je bilo odmastiti površinu etilnim alkoholom te prebrisati površinu antistatičkom tkaninom iz razloga što i najmanja nečistoća na površini uzorka može izazvati netočnost mjerenja. Ova napomena je posebno bitna jer procedura pripreme za ispitivanje niti u jednom literaturnom izvoru nije propisana.

Ispitivane veličine i njihova objašnjenja prikazana su slijedećom tablicom 14.

Tablica 13. Prikaz ispitivanih veličina

Naziv veličine	Opis veličine
F _{max}	Maksimalna sila ispitivanja
h _{max}	Maksimalna sila indentacije pri F _{max}
h _p	Trajna dubina indentacije nakon što je maknuta sila ispitivanja
h _r	Točka presjecanja tangente na krivulju ispitivanja
DH	Dinamička tvrdoća
HM	Tvrdoća po Martensu
HMs	Tvrdoća po Martensu određena iz nagiba krivulje
Hit	Tvrdoća indentacije
Eit	Modul elastičnosti indentacije
Cit	Puzanje uslijed indentacije
η _{it}	Udio elastičnog rada indentacije
HV*	Vrijednost tvrdoće po Vickersu preračunato iz Hit
H	Tvrdoća prema dubini indentacije

U našem slučaju ispitivali smo 3 uzork primjenjujući silu od 500mN, zbog toga što bi prevelika sila utiskivanja identora mogla bi dovesti do puknuća i oštećenja prevlake. Kod mjerenja tvrdoće osnovnog materijala proveli smo 3 ispitivanja na svakom uzorku, a kod ispitivanja tvrdoće prevlake proveli smo 4 ispitivanja na svakom uzorku.



Slika 28. Usporedba TiN i TiN-TiCN prevlake

Za uzorak 1 kao osnovni materijal dobiveni su rezultati prikazani tablicom 14. Utvrđen je iznos tvrdoće za osnovni materijal od 1358 HV kao aritmetička sredina rezultata tri provedena mjerenja. Ovi rezultati su u skladu sa očekivanjima za ovaj kemijski sastav tvrdog metala sa udjelom kobalta od 9%.

Tablica 14. Tvrdoća osnovnog materijala uzorka 1

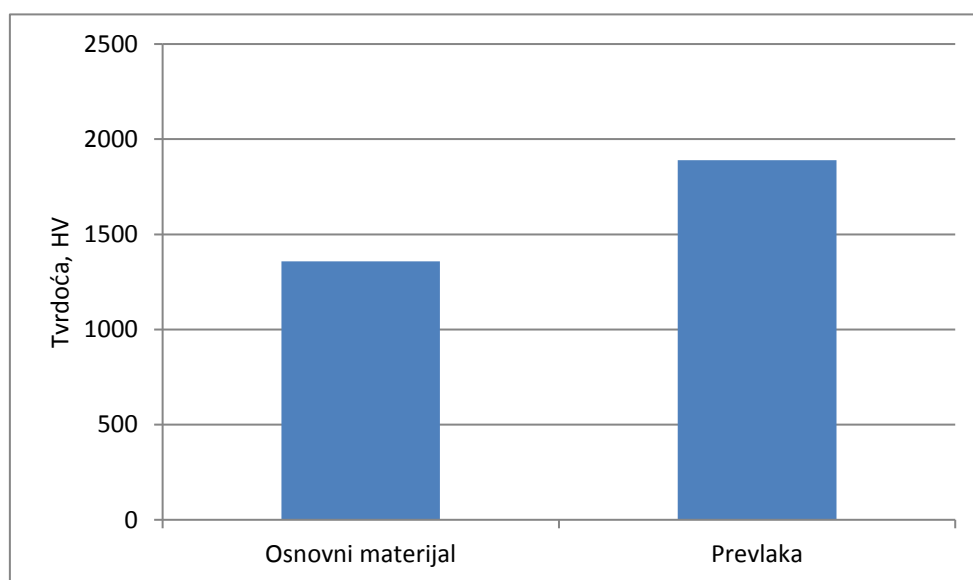
Osnovni materijal	Uzorak 1
1. mjerenje	1366
2. mjerenje	1360
3. mjerenje	1349
Standardna devijacija	8,621678104
Aritmetička sredina (HV 30)	1358

Za ispitivani uzorak uzorak 1 čija je površina prevučena TiN prevlakom rezultati mjerenja tvrdoće dani su tablicom 15. Narinuta sila ispitivanja je iznosila 500 mN pri čemu je utvrđen iznos tvrdoće od 1890 HV kao aritmetička sredina rezultata četiri provedena mjerenja. Ako dobiveni iznos tvrdoće prevlake usporedimo sa teoretskom vrijednošću koja je približno 2300 HV vidimo da je u našem slučaju tvrdoća manja što može biti posljedica poroziteta osnovnog materijala uzorka 1.

Tablica 15. Tvrdća prevlake uzorka 1

Prevlaka	Uzorak 1
1. mjerenje	1910
2. mjerenje	1904
3. mjerenje	1880
4. mjerenje	1867
Standardna devijacija	20,20519735
Aritmetička sredina (HV 30)	1890

Odnos tvrdoće osnovnog materijala i prevučenog dijela prikazan je grafom. Iz priloženog dijagrama vidimo da TiN prevlaka ima veću tvrdoću od osnovnog materijala.

**Slika 29. Dijagram tvrdoće uzorka 1 prije i nakon prevlačenja**

Za uzorak 2 kao osnovni materijal dobiveni su rezultati prikazani tablicom 16. Utvrđen je iznos tvrdoće za osnovni materijal od 1478 HV kao aritmetička sredina rezultata tri provedena mjerenja. Ovi rezultati su u skladu sa očekivanjima za ovaj kemijski sastav tvrdog metala.

Tablica 16. Tvrdća osnovnog materijala uzorka 2

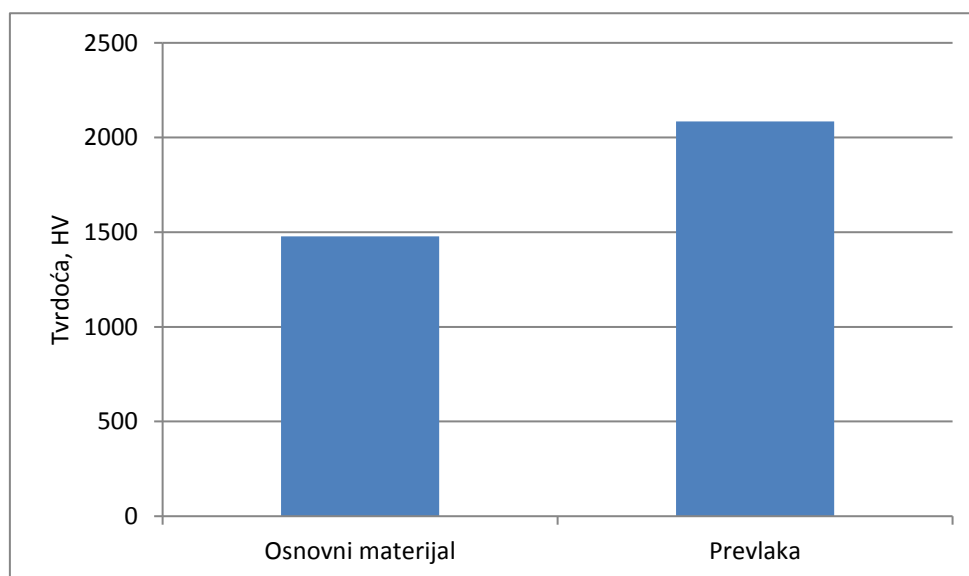
Osnovni materijal	Uzorak 2
1. mjerenje	1740
2. mjerenje	1734
3. mjerenje	1769
Standardna devijacija	18,71719352
Aritmetička sredina (HV 30)	1748

Za ispitivani uzorak uzorak 2 čija je površina prevučena TiN prevlakom rezultati mjerenja tvrdoće dani su tablicom 17. Utvrđen je iznos tvrdoće od 2085 HV kao aritmetička sredina rezultata četiri provedenih mjerenja. U slučaju TiN prevlake uzorka 2 vidimo da je ona bliže iznosu teoretske tvrdoće TiN prevlaka koje iznosi približno 2300 HV. Takav rezultat posljedica je bolje kvalitete izrade osnovnog materijala uzorka 2 sinteriranog u vodiku.

Tablica 17. Tvrdoća prevlake uzorka 2

Prevlaka	Uzorak 2
1. mjerenje	2327
2. mjerenje	1948
3. mjerenje	2022
4. mjerenje	2044
Standardna devijacija	166,3157138
Aritmetička sredina (HV 30)	2085

Iz priloženog dijagrama vidimo da TiN prevlaka ima veću tvrdoću od osnovnog materijala.



Slika 30. Dijagram tvrdoće uzorka 2 prije i nakon prevlačenja

Za uzorak 3 kao osnovni materijal dobiveni su rezultati prikazani tablicom 18. Utvrđen je iznos tvrdoće za osnovni materijal od 1741 HV kao aritmetička sredina rezultata tri provedena mjerenja. Ovi rezultati su u skladu sa očekivanjima za ovaj kemijski sastav tvrdog metala.

Tablica 18. Tvrdća osnovnog materijala uzorka 3

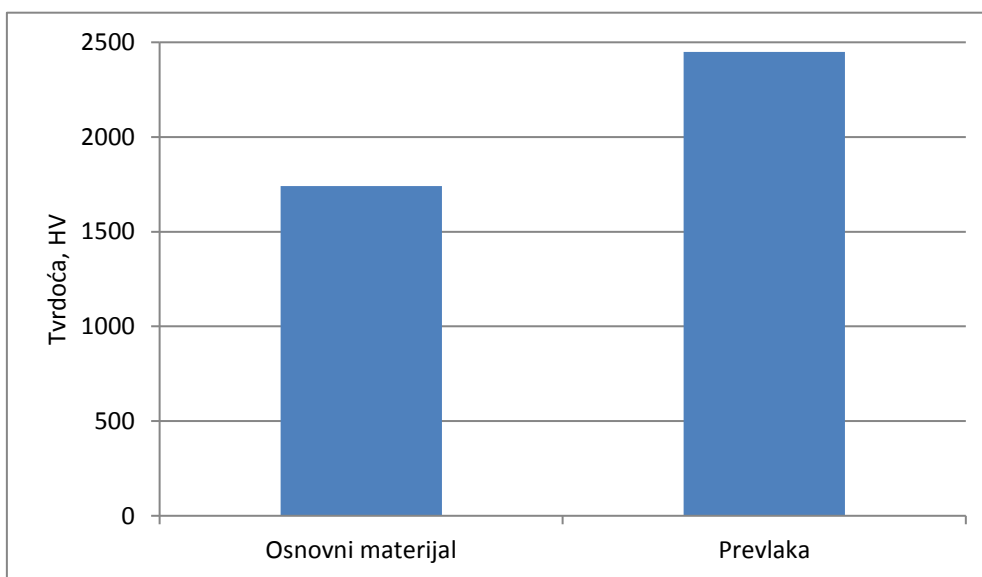
Osnovni materijal	Uzorak 3
1. mjerenje	1726
2. mjerenje	1751
3. mjerenje	1747
Standardna devijacija	13,42882472
Aritmetička sredina (HV 30)	1741

Za uzorak uzorak 3 čija je površina prevučena TiN-TiCN prevlakom rezultati mjerenja tvrdoće dani su tablicom 19. Utvrđen je iznos tvrdoće od 2449 HV kao kao aritmetička sredina rezultata četiri provedena mjerenja.

Tablica 19. Tvrdća prevlake uzorka 3

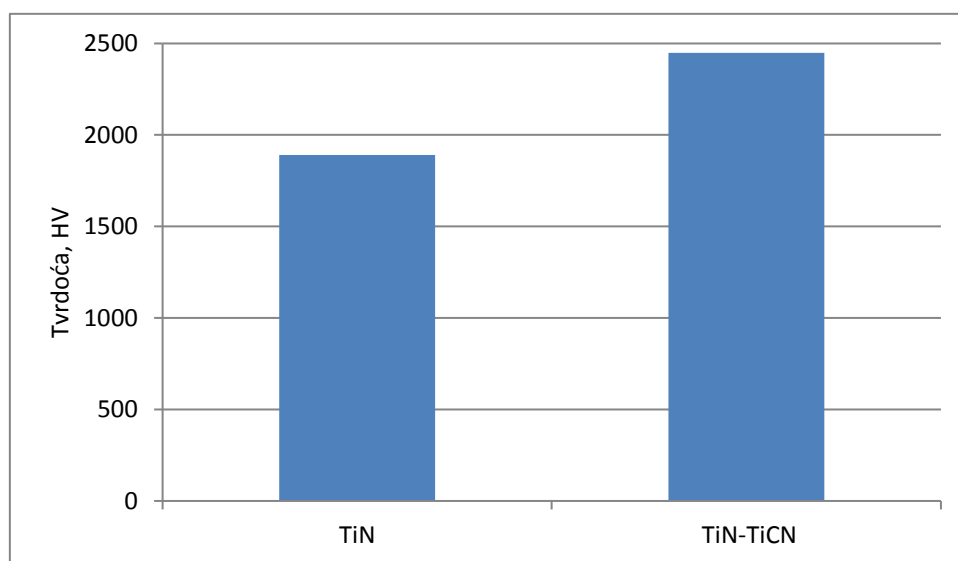
Prevlaka	Uzorak 3
1. mjerenje	2623
2. mjerenje	2309
3. mjerenje	2422
4. mjerenje	2442
Standardna devijacija	129,9410123
Aritmetička sredina (HV 30)	2449

Iz priloženog dijagrama vidimo da TiN-TiCN prevlaka ima veću tvrdoću od osnovnog materijala.

**Slika 31. Dijagram tvrdoće uzorka 3 prije i nakon prevlaćenja**

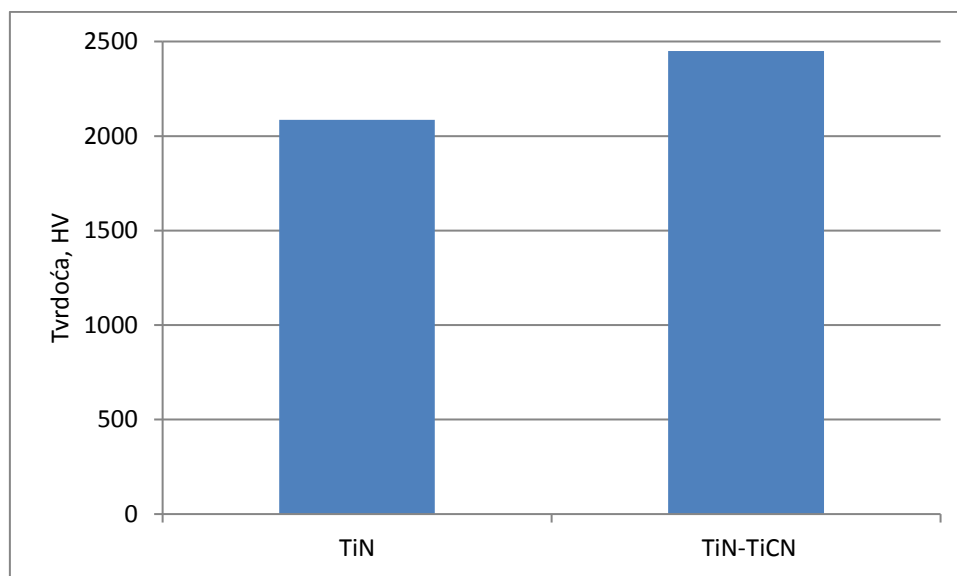
Iz priloženih dijagrama vidimo da su prevlake kod sva tri uzorka imale veću tvrdoću od osnovnog materijala. Najbolju otpornost u ovom slučaju daje TiN-TiCN prevlaka što je i očekivan rezultat. TiN prevlaka nanescena na uzorak 1, a koji ima komercijalnu primjenu pokazala je najlošije rezultate od sve tri prevlake.

Odnos tvrdoća prevlaka uzoraka 1 i 3 prikazan je dijagramom. Uzorka 1 namijenjen je komercijalnoj upotrebi, dok je uzorak 3 napravljen u svrhu istraživanja sinteriranjem u vodik. Iz priloženog dijagrama se vidi da je tvrdoća gradijentne prevlake uzorka 3 veća od tvrdoće prevlake uzorka 1. Razlog tome može biti bolja kvaliteta procesa dobivanja uzorka 3, te porozitet osnovnog materijala kod uzorka 1.



Slika 32. Dijagram tvrdoće prevlaka uzoraka 1 i 3

Odnos tvrdoća prevlaka uzoraka 2 i 3 prikazan je dijagramom. Uzorka 2 je napravljen u svrhu istraživanja sinteriranjem u vodik, dok je uzorak 3 također napravljen u svrhu istraživanja sinteriranjem u vodik. Iz priloženog dijagrama se vidi da je tvrdoća gradijentne prevlake uzorka 3 veća od tvrdoće prevlake uzorka 2. Razlog tome može biti bolja kvaliteta procesa dobivanja uzorka 3, te porozitet osnovnog materijala kod uzorka 2.



Slika 33. Dijagram tvrdoće prevlaka uzoraka 2 i 3

5.2. Ispitivanje hrapavosti

Ispitivanje hrapavosti površina provedeno je kontaktnom metodom korištenjem elektroničko-mehaničkog uređaja s ticalom Perthometer S8P u Nacionalnom laboratoriju za duljinu RH na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, (slika 34). Sljedivost rezultata mjerenja parametara hrapavosti osigurana je preko državnog etalona hrapavosti RH.



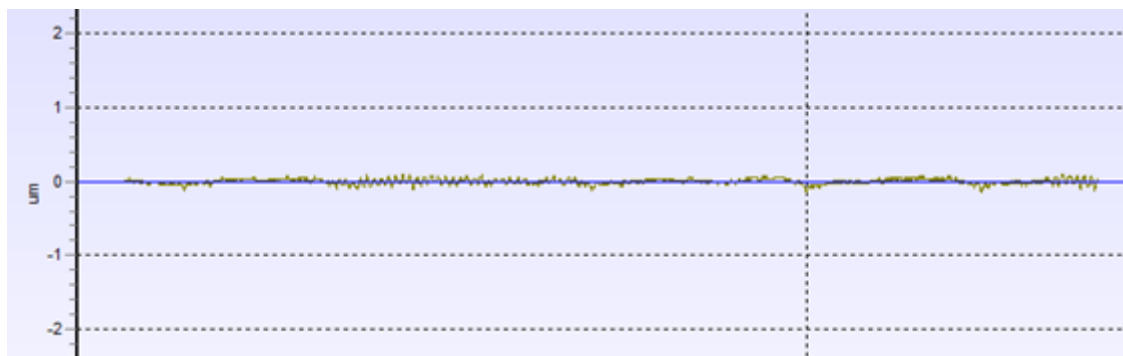
Slika 34. Perthometer S8P

Na svakom uzorku provedeno je mjerenje na 3 profila hrapavosti uz korištenje ticala radijusa zakrivljenosti $5\text{ }\mu\text{m}$ i Gauss-ovog filtra, CUT-OFF $0,8\text{ mm}$.

Ispitivanje hrapavosti površina provedeno je u skladu sa zahtjevima sljedećih normi:

- HRN EN ISO 4287:1997 Geometrijske Specifikacije Proizvoda (GSP) — Tekstura površine: Metoda snimanja profila — Nazivlje, definicije i parametri teksture površine
- HRN EN ISO 4288:1996 Geometrijske Specifikacije Proizvoda (GSP) — Tekstura površine: Metoda snimanja profila — Pravila i postupci pri procjenjivanju teksture površine
- DIN EN ISO 3274:1996 Geometrijske Specifikacije Proizvoda (GSP) — Tekstura površine: Metoda snimanja profila — Nazivne karakteristike kontaktnih uređaja

Za osnovni materijal kod uzorka 1 dobiveni su sljedeći rezultati prikazani tablicom 20. Mjerenja su ponavljana tri puta te su sukladno tome izračunate srednje vrijednosti promatranih parametara R_a koji iznosi $0,027\text{ }\mu\text{m}$ te R_z koji iznosi $0,020\text{ }\mu\text{m}$. Dobiveni rezultati za osnovni materijal su u skladu sa podacima dobivenim za tu vrstu sinteriranog materijala.



Slika 35. Profil hrapavosti osnovnog materijala za uzorak 1

Za uzorak 1 prevučen TiN prevlakom dobiveni su slijedeći rezultati prikazani u tablici 20. Mjerenja su ponavljana tri puta te su sukladno tome izračunate srednje vrijednosti promatranih parametara R_a koji iznosi $0,131 \mu\text{m}$ te R_z koji iznosi $2,121 \mu\text{m}$. Dobiveni rezultati nisu u skladu s očekivanjima iz razloga što je nanošenje prevlake trebalo pratiti teksturu površine bez pogrubljenja. Također profil hrapavosti sugerira da se radi o povećanju hrapavosti površine koje može biti posljedica većeg broja utjecaja kao što je porozitet koji rezultira neravnomjernim rastom prevlake na osnovnom materijalu. Uzorka 1 namijenjen je komercijalnoj upotrebi pa je ovakav rezultat ispitivanja posljedica raznih utjecaja kao što je već spomenuti porozitet ili slabija kvaliteta postupka dobivanja osnovnog materijala.

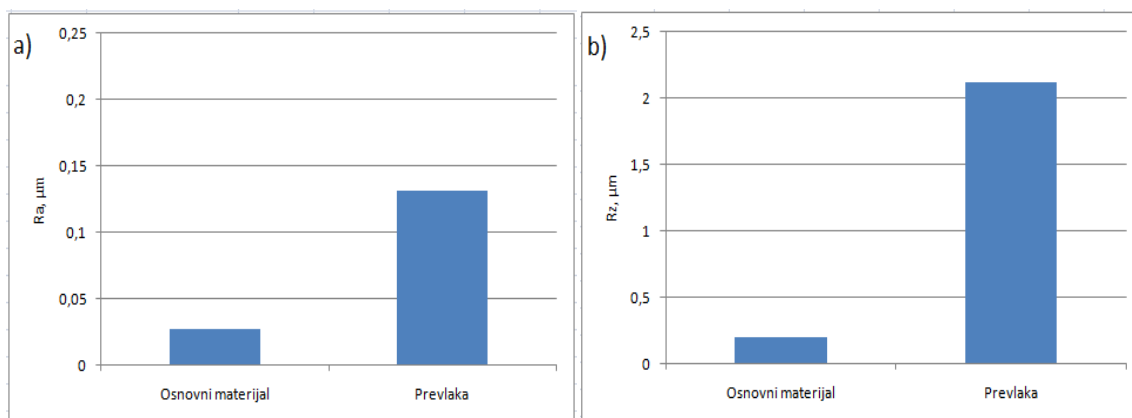


Slika 36. Profil hrapavosti prevlake za uzorak 1

U tablici 20. prikazani su rezultati aritmetičkih sredina mjerenih parametara hrapavosti R_a i R_z , uzorak 1.

Tablica 20: Srednje vrijednosti parametara hrapavosti površine Ra i Rz za uzorak 1.

	Uzorak 1	Osnovni materijal	Prevlaka
Ra, μm	1. mjerenje	0,03	0,147
	2. mjerenje	0,031	0,134
	3. mjerenje	0,022	0,113
	Standardna devijacija	0,004932883	0,017156146
	Aritmetička sredina	0,027	0,131
Rz, μm	1. mjerenje	0,203	2,335
	2. mjerenje	0,281	1,968
	3. mjerenje	0,117	2,062
	Standardna devijacija	0,082032514	0,190636653
	Aritmetička sredina	0,020	2,121

**Slika 37. Usporedba parametara hrapavosti uzorka 1 prije i nakon prevlačenja: a) R_a ; b) R_z**

Za osnovni materijal kod uzorka 2 dobiveni su slijedeći rezultati prikazani tablicom 21. Mjerenja su ponavljana tri puta te su sukladno tome izračunate srednje vrijednosti promatranih parametara R_a koji iznosi 0,236 μm te R_z koji iznosi 1,718 μm . Dobiveni rezultati za osnovni materijal su u skladu sa očekivanim vrijednostima temeljenim na podacima za tu vrstu sinteriranog materijala. Također je prikazan i profil hrapavosti koji prezentira površinu prevlake svojim izgledom.



Slika 38. Profil hrapavosti osnovnog materijala za uzorak 2

Za uzorak 2 sinteriran u vodiku i prevučen TiN prevlakom, dobiveni su slijedeći rezultati prikazani u tablici 21. Mjerenja su ponavljana tri puta te su sukladno tome izračunate srednje vrijednosti promatranih parametara R_a koji iznosi $0,035 \mu\text{m}$ te R_z koji iznosi $0,356 \mu\text{m}$. Dobiveni rezultati su u skladu s očekivanjima iz razloga što nanošenje prevlake treba pratiti teksturu površine bez pogrubljenja. Također profil hrapavosti prikazan slikom 39. sugerira da se radi o smanjenju hrapavosti površine.

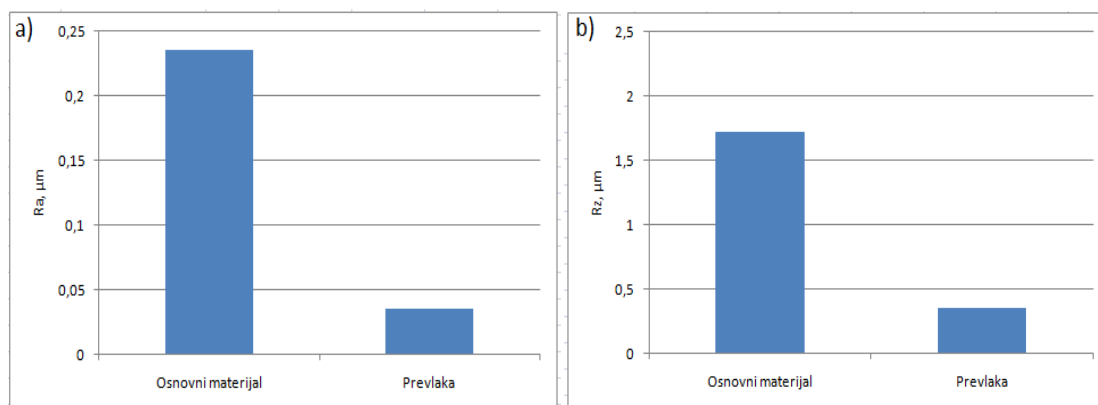


Slika 39. Profil hrapavosti prevlake za uzorak 2

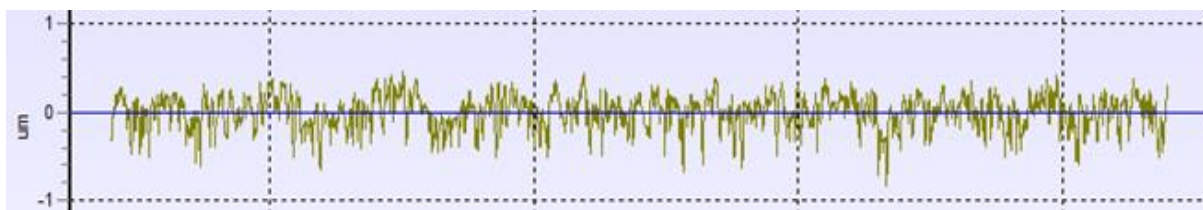
U tablici 21. prikazani su rezultati aritmetičkih sredina mjerenih parametara hrapavosti R_a i R_z , uzorak 2.

Tablica 21. Srednje vrijednosti parametara hrapavosti površine Ra i Rz za uzorak 2.

	Uzorak 2	Osnovni materijal	Prevlaka
Ra, μm	1. mjerenje	0,247	0,05
	2. mjerenje	0,243	0,025
	3. mjerenje	0,22	0,03
	Standardna devijacija	0,014571662	0,013228757
	Aritmetička sredina	0,236	0,035
Rz, μm	1. mjerenje	1,75	0,453
	2. mjerenje	1,75	0,242
	3. mjerenje	1,656	0,375
	Standardna devijacija	0,054270925	0,106688019
	Aritmetička sredina	1,718	0,356

**Slika 40. Usporedba parametara hrapavosti uzorka 2 prije i nakon prevlačenja: a) Ra; b) Rz**

Za osnovni materijal kod uzorka 3 dobiveni su sljedeći rezultati prikazani tablicom 22. Mjerenja su ponavljana tri puta te su sukladno tome izračunate srednje vrijednosti promatranih parametara R_a koji iznosi 0,143 μm te R_z koji iznosi 1,030 μm . Dobiveni rezultati su u skladu sa očekivanim vrijednostima temeljenim na podacima za tu vrstu sinteriranog materijala. Također je prikazan i profil hrapavosti koji prezentira površinu prevlake svojim izgledom.

**Slika 41. Profil hrapavosti osnovnog materijala za uzorak 3**

Za uzorak 3 prevučen gradijentnom TiN-TiCN prevlakom dobiveni su slijedeći rezultati prikazani u tablici 22. Mjerenja su ponavljana tri puta te su sukladno tome izračunate srednje vrijednosti promatranih parametara R_a koji iznosi $0,026 \mu\text{m}$ te R_z koji iznosi $0,179 \mu\text{m}$. Dobiveni rezultati su u skladu s očekivanjima iz razloga što nanošenje prevlake treba pratiti teksturu površine bez pogrubljenja. Također profil hrapavosti prikazan slikom 42. sugerira da se radi o smanjenju hrapavosti površine.

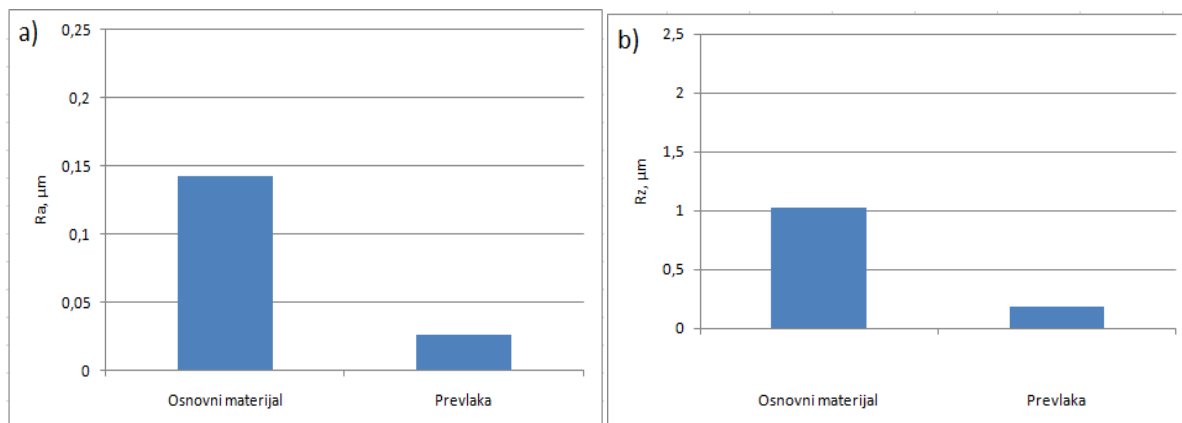


Slika 42. Profil hrapavosti prevlake za uzorak 3

U tablici 22. prikazani su rezultati aritmetičkih sredina mjerenih parametara hrapavosti R_a i R_z , uzorak 3.

Tablica 22. Srednje vrijednosti parametara hrapavosti površine R_a i R_z za uzorak 3.

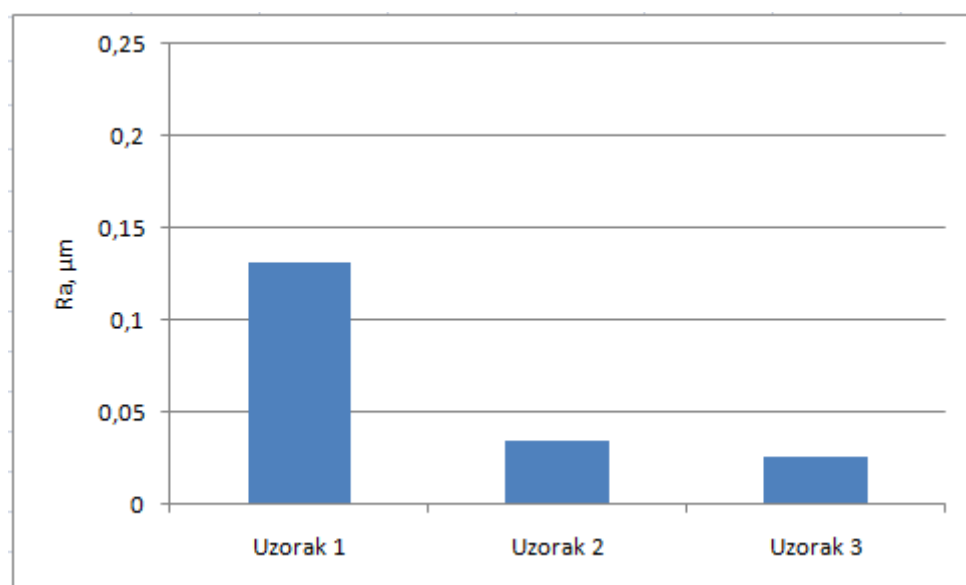
	Uzorak 3	Osnovni materijal	Prevlaka
$R_a, \mu\text{m}$	1. mjerenje	0,136	0,029
	2. mjerenje	0,148	0,025
	3. mjerenje	0,145	0,026
	Standardna devijacija	0,006244998	0,002081666
	Aritmetička sredina	0,143	0,026
$R_z, \mu\text{m}$	1. mjerenje	0,882	0,203
	2. mjerenje	1,054	0,179
	3. mjerenje	1,156	0,156
	Standardna devijacija	0,138482249	0,023501773
	Aritmetička sredina	1,03	0,179



Slika 43. Usporedba parametara hrapavosti uzorka 3 prije i nakon prevlačenja: a) R_a ; b) R_z

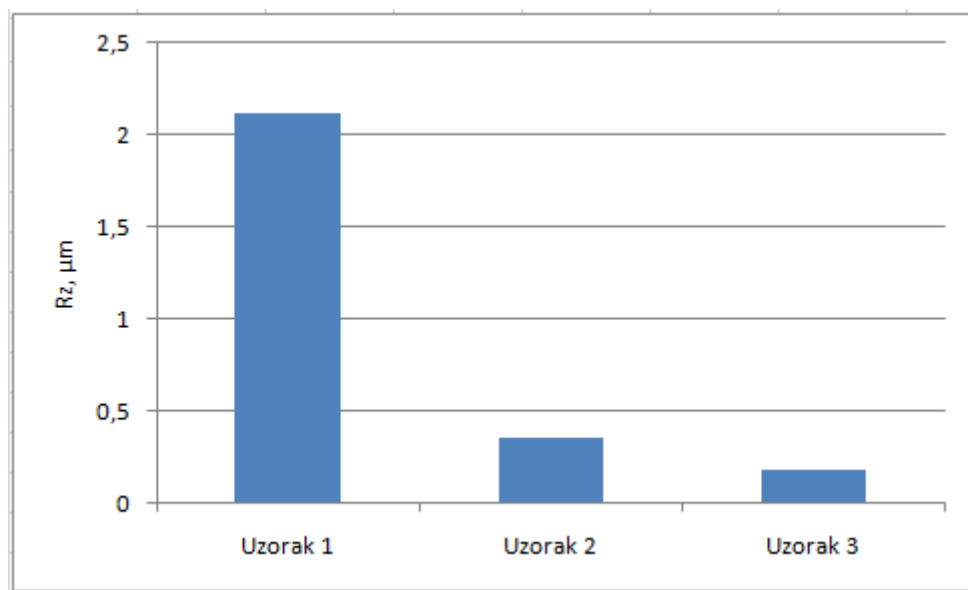
Također su bile uspoređene vrijednosti parametra hrapavosti R_a za sva tri uzorka nakon prevlačenja. Prevlaku uzorka 1 koji je komercijalne primjene čini TiN prevlaka, prevlaku uzorka 2 koji je sinteriran u vodiku čini također TiN prevlaka, a prevlaku uzorka 3 čini gradijentna TiN-TiCN prevlaka.

Iz priloženog dijagrama vidimo da je parametar R_a bio najveći kod uzorka 1 što je i potvrđeno snimkom presjeka površine, a kod uzoraka 2 i 3 je osjetno manji, s tim da ima najnižu vrijednost kod uzorka 3. Ovi rezultati odgovaraju prethodno izvedenim mjerenjima. Povećani R_a kod uzorka 1 vjerojatno je posljedica poroziteta i slabije kvalitete izrade budući da se radi o osnovnom materijalu komercijalne primjene, dok su kod druga 2 uzorka osnovni materijali posebno pripremani za ispitivanja pa je samim time i kvaliteta prevlake veća.



Slika 44. Usporedba parametra R_a nakon prevlačenja kod sva 3 uzorka

Također smo usporedili vrijednosti parametra hrapavosti R_z za sva tri uzorka nakon prevlačenja.



Slika 45. Usporedba parametra R_z nakon prevlačenja kod sva 3 uzorka

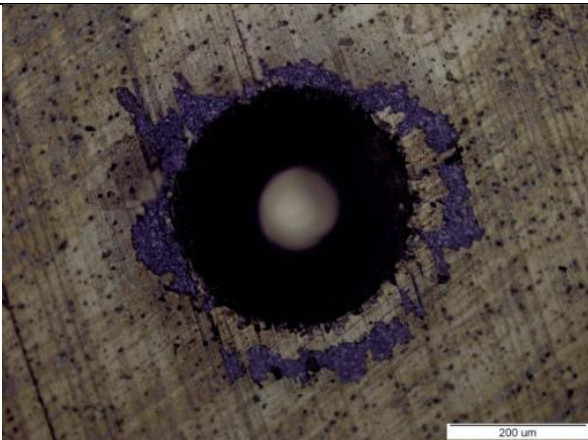
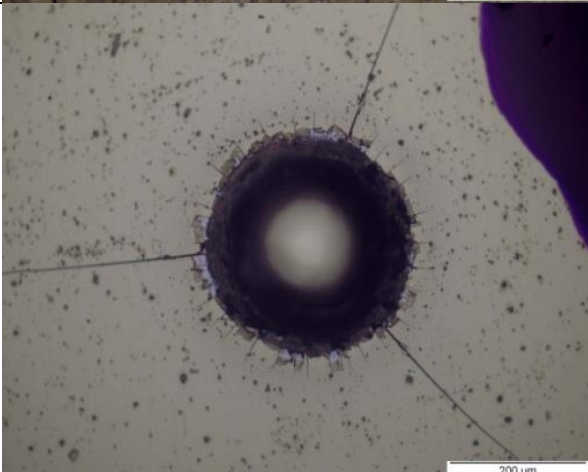
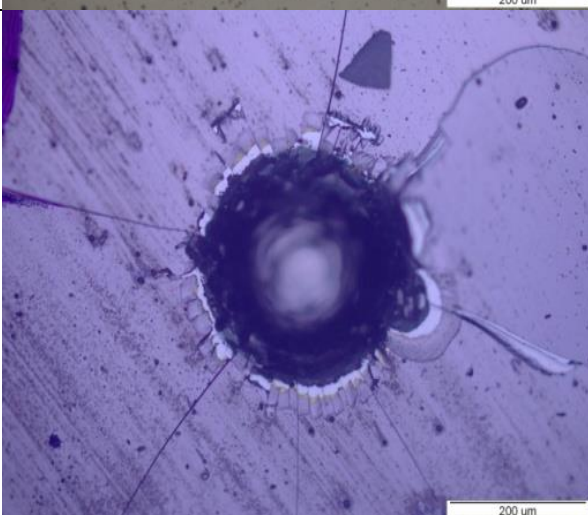
Iz priloženog dijagrama vidimo da je parametar R_a bio najveći kod uzorka 1 što je i potvrđeno snimkom presjeka površine, a kod uzoraka 2 i 3 je osjetno manji, s tim da ima najnižu vrijednost kod uzorka 3. Posljedice povećane vrijednosti parametra R_z kod uzorka 1 su iste kao i kod parametra R_a . Primjećujemo da najmanje vrijednosti parametara R_a i R_z ima uzorak 3 sa gradijentnom prevlakom TiN-TiCN.

5.3. Određivanje prionjivosti prevlaka

Razredi HF1 i HF2 ukazuju na dobru prionjivost prevlake, dok razredi HF3 i HF4 ukazuju da zadovoljavajuću prionjivost prevlake (prihvatljiva je samo mala količina delaminacije). U slučaju razreda HF5 i HF6, gdje prevladava delaminacija prevlake oko otiska, prionjivost prevlake nije prihvatljiva.

Prionjivost prevlake ispitana je na 5 uzoraka od svakog stanja i to po tri otiska na svakom uzorku. Ispitivanje je provedeno na Insize ISH-MR150-P uređaju za mjerenje tvrdoće HRC metodom u Laboratoriju za toplinsku obradu UNIZG FSB, dok su otisci analizirani na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51F u Laboratoriju za materijalografiju UNIZG FSB.

Tablica 23. Određivanje razreda prionjivosti prevlaka na uzorcima 1, 2 i 3

Uzorak	Rockwell adhezija		Razred prema VDI 3198
1			4
2			1
3			3

Iz priloženih slika utisaka na površini prevlaka uzoraka 1, 2 i 3 vidimo da sve tri prevlake spadaju u prihvatljive razrede prionjivosti što znači da nema bojazni od ljuštenja prevlake uslijed delaminacije.

6. ZAKLJUČAK

U svrhu uspoređivanja tvrdoće i prionjivosti prevlake komercijalno dostupnih i u vodiku sinteriranih tvrdih metala s 9% Co, PACVD postupkom prevlačenja prevučena su tri uzorka. Uzorak 1 ima komercijalnu primjenu a uzorci 2 i 3 su sinterirani u vodiku. Uzorci 1 i 2 prevučeni su TiN prevlakom, a uzorak 3 prevučen je gradijentnom TiN-TiCN prevlakom. Osim provedenog ispitivanja tvrdoće u radu je ispitivana i hrapavost površine uzoraka osnovnog materijala i prevlaka.

Ispitivanje prevlake TiN i gradijentnog TiN-TiCN dobivene PACVD postupkom su očekivane tvrdoće u usporedbi s literaturnim podacima za te vrste prevlaka. Pokazalo se da je najveću tvrdoću imao uzorak 3 prevučen gradijentnom TiN-TiCN prevlakom što je i očekivano. Najmanju tvrdoću imao je uzorak 1 komercijalne primjene prevučen TiN prevlakom. Razlog tome je porozitet osnovnog materijala kod uzorka 1.

Ispitivanje hrapavosti površina provedeno je kontaktnom metodom korištenjem elektroničko-mehaničkog uređaja s ticalom Perthometer S8P. Za osnovni materijal te prevlaku kod uzorka 1 mjerenja su ponavljana tri puta te su sukladno tome izračunate srednje vrijednosti promatranih parametara Ra te Rz. Dobiveni rezultati za osnovni materijal su u skladu s očekivanim vrijednostima temeljenim na podacima za tu vrstu sinteriranog materijala. Za uzorak 1 prevučen TiN prevlakom dobiveni rezultati hrapavosti nisu u skladu s očekivanjima iz razloga što je nanošenje prevlake trebalo pratiti teksturu površine bez pogrubljenja. Također profil hrapavosti sugerira da se radi o povećanju hrapavosti površine, koje može biti posljedica većeg broja utjecaja kao što je porozitet koji rezultira neravnomjernim rastom prevlake na osnovnom materijalu i slabija kvaliteta kod postupka dobivanja osnovnog materijala. Kod uzorka 2 sinteriranog u vodiku, prevučenog TiN prevlakom i uzorka 3 prevučenog gradijentnom TiN-TiCN prevlakom profil hrapavosti prati osnovni materijal. Parametri hrapavosti nakon prevlačenja se smanjuju kao što je i očekivano. Najmanje vrijednosti parametara Ra i Rz ima uzorak 3 prevučen gradijentnom TiN-TiCN prevlakom, a uzorak 1 komercijalne primjene prevučen TiN prevlakom ima najveće vrijednosti parametara hrapavosti Ra i Rz.

Za ispitivanje prionjivosti prevlake korišten je Rockwell adhezijski test prema VDI 3198. Kao što je prikazano u eksperimentalnom dijelu, iz priloženih slika otisaka na površini prevlaka

vidimo da uzoraka 1 spada u HF4 razred prionjivosti te on ima najlošiju prionjivost prevlake od promatrana tri uzorka. Uzorak 2 spada u HF1 razred prionjivosti i on ima najbolju prionjivost prevlake, a uzorak 3 spada u HF3 razred prionjivosti što je posljedica kompleksne arhitekture prevlake. Vidimo da sve tri prevlake spadaju u prihvatljive razrede prionjivosti što znači da nema bojazni od ljuštenja prevlake uslijed delaminacije.

7. LITERATURA

- [1] Šipek, Z. (Diplomski rad): Primjena prevlaka kod reznih pločica od tvrdog metala, 2009.
- [2] Aleksandrov – Fabijanić, T.: Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2014.
- [3] ASM Handbook Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications, ASM International, 1998.
- [4] Burnać, J. (Diplomski rad): Utjecaj toplinske obrade na svojstva tvrdog metala, 2012.
- [5] C.M. Fernandes, A.M.R. Senos: Cemented carbide phase diagram: A review, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. Elsevier Ltd., 405-418
- [6] Galić, I. Parametri izrade tvrdih metala i analiza pogrešaka, FSB, Zagreb, 2016.
- [7] Delić, K.: "Tribološka svojstva prevučenih i neprevučenih tvrdih metala", Diplomski rad, FSB, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [8] B. Roebuck, M. Gee, E.G. Bennett, R. Morrell, Centre for Materials Measurement and Technology, NPL: A National Measurement Good Practice Guide No. 20, Mechanical Tests for Hardmetals, Crown Copyright 1999.
- [9] Tehnologija proizvodnje klasičnog i nemagnetnog tvrdog metala, SinterMAK d.o.o., tehnološke podloge, 2011.
- [10] M. Franz: Skripta iz kolegija "Materijali IV", FSB, Zagreb, 1997.
- [11] Slokar, Lj.: Metalurgija praha i sinter materijali, Sisak, 2015.
- [12] Alfa tim, Tvrdi metali, <http://www.alfatim.hr/proizvodni-program/tvrdi-metal/d6/>, (dostupno na dan 10.11.2016.)
- [13] Gojić, M.: Površinska obrada materijala, Metalurški fakultet, Zagreb, 2010.
- [14] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, Zagreb, 2009.
- [15] Holmberg, K., Matthews, A.: Coatings Tribology, Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering, Elsevier, 1998.
- [16] Stamenković, Lj.: Zaštita materijala 48, Hemijskadepozicija iz parafaze
- [17] www.wahyuet.com, (dostupno na dan 05.11.2016.)
- [18] Kovačić, S.: "Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad", Doktorski rad, FSB, Sveučilište u Zagrebu, 2015.

- [19] Raidenbach, F.: „ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering”, ASM International, Metals Park, Ohio, SAD, 1994.
- [20] Kakaš, D.: "Surface Roughness and Friction Coefficient in IBAD Deposited Tin Hard Coating", Faculty of Mechanical Engineering, Belgrade
- [21] Krumes, D., Cajner, F., Novosel, M.: *Alatni materijali*, Slavonski Brod, 1996.
- [22] Matijević, B.: *Toplinska obrada metala i inženjerstvo površina: Zbornik radova*, Hrvatsko društvo za toplinsku obradu i inženjerstvo površina (HDTOIP), Zagreb, 8.6.2000.
- [23] Marković, M. (Završni rad): *Utjecaj hrapavosti površina na debljinu sloja premaza*, 2012.
- [24] T. Filetin, K. Grilec: *Postupci modificiranja i prevlačenja površina*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
- [25] B. Matijević, M. Stupnišek: *Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala; Zbornik radova znanstveno stručnog skupa s međunarodnim učešćem*, Zagreb, 2000.
- [26] Krumes, D.: *Toplinska obrada*, Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 2000.
- [27] Runje, B.: *Predavanja – Teorija i tehnika mjerenja*, 2010.
- [28] H. Ollendorf, D. Schneider: *A comparative study of adhesion test methods for hard coatings*, 1999.
- [29] Kuyri, S.: "Advanced Scratch Testing for Evaluation of Coatings",
- [30] Mahović, S.: *Predavanja – Hrapavost*, 2011.
- [31] Marković, M. (Diplomski rad): *Obnovljivost rezultata mjerenja debljine sloja premaza*, 2013.
- [32] Kranjec, T. (Diplomski rad): *Primjena statističkih metoda u osiguravanju kvalitete premaza*, 2012.

PRILOZI

I. CD-R disc